

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年10月11日 (11.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/74927 A1

(51) 国際特許分類: C08G 77/12, C08L 83/05, B32B 15/08, C08G 77/38, C08L 101/00, B32B 27/00, C08J 5/18, H05K 3/46

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 馬場日男 (BABA, Hideo) [JP/JP]; 〒323-0806 栃木県小山市中久喜5-9-18 Tochigi (JP). 高野 希 (TAKANO, Nozomu) [JP/JP]; 〒307-0001 茨城県結城市結城921番地10号 Ibaraki (JP). 宮内一浩 (MIYAUCHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒308-0854 茨城県下館市女方240番地 紫水寮 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/02660

(22) 国際出願日: 2001年3月29日 (29.03.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-101228 2000年3月31日 (31.03.2000) JP
特願2000-244573 2000年8月11日 (11.08.2000) JP
特願2000-399796 2000年12月28日 (28.12.2000) JP

(74) 代理人: 三好秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING NOVEL SILICONE POLYMER, SILICONE POLYMER PRODUCED BY THE PROCESS, THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, RESIN FILM, METAL FOIL WITH INSULATING MATERIAL, INSULATING FILM WITH METAL FOIL ON EACH SIDE, METAL-CLAD LAMINATE, MULTILAYERED METAL-CLAD LAMINATE, AND MULTILAYERED PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 新規なシリコーン重合体の製造法、その方法により製造されたシリコーン重合体、熱硬化性樹脂組成物、樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔、両面金属箔付絶縁フィルム、金属張積層板、多層金属張積層板及び多層プリント配線板

(57) Abstract: A process for producing a silicone polymer, characterized by hydrolyzing/condensation-polymerizing one or more silane compounds comprising 35 to 100 mol% silane compound represented by the formula (I): $R'm(H)_kSiX_{4-(m+k)}$ [wherein X represents a group capable of undergoing hydrolysis and polycondensation, such as halogeno, e.g., chlorine or bromine, or -OR (wherein R represents C_{1-4} alkyl or C_{1-4} alkylcarbonyl); R' represents a nonreactive group such as C_{1-4} alkyl or aryl, e.g., phenyl; and k is 1 or 2 and m is 0 or 1, provided that m+k is 1 or 2] and subjecting the resultant reaction product to hydrosilylation with a hydrosilylating agent.

WO 01/74927 A1

[締葉有]



(57) 要約:



(一般式 (I) 中 X は、加水分解、重縮合可能な基であり、例えば、塩素、臭素等のハロゲン又は-OR を示し、ここで、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキルカルボニル基を示す。R' は、非反応性の基であり、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基等のアリール基を示す。k は 1 又は 2、m は 0 又は 1、m + k は 1 又は 2 を意味する) で表されるシラン化合物を 35 ~ 100 モル% 含有するシラン化合物を加水分解・重縮合反応をさせ、ヒドロシリル化反応剤とのヒドロシリル化反応をさせることを特徴とするシリコーン重合体の製造法。

明細書

新規なシリコーン重合体の製造法、その方法により製造されたシリコーン重合体、熱硬化性樹脂組成物、樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔、両面金属箔付絶縁フィルム、金属張積層板、多層金属張積層板及び多層プリント配線板

5 技術分野

本発明は、新規なシリコーン重合体の製造法、その方法により製造されたシリコーン重合体、熱硬化性樹脂組成物、樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔、両面金属箔付絶縁フィルム、金属張積層板、多層金属張積層板及び多層プリント配線板に関する。

10

背景技術

パーソナルコンピュータや、携帯電話の普及に伴い、これらに用いられるプリント配線板には高密度化が求められている。このような状況下、プリント配線板や金属張積層板にはこれまで以上の優れた信頼性が要求されている。特に
15 、耐リフロー性に直接影響する耐熱性、低吸湿性及び低応力性、層間や実装時の接続信頼性に直接影響する低熱膨張性などの向上が求められている。

従来、無機材料を用いることで優れた耐熱性、低吸湿性、低熱膨張率が実現されており、さらに低価格で耐熱性、低吸湿性を実現するために、有機材料と無機材料の両者の長所を活かす方法が検討されてきた。このような方法として
20 、例えば、シランカップリング剤等の表面処理剤を使用することが挙げられる。シランカップリング剤は加水分解性のアルコキシ基に有機官能基が結合した構造を持ち、アルコキシ基が無機材料の表面と反応し、有機官能基が有機ポリマーと反応することによって、無機成分と有機成分を結合させ、無機材料と有機ポリマーとの密着性を高める作用を果たすことが知られている。

25 各分野において無機材料と有機ポリマーとの密着性を高める性質が利用、応用されており、さらなる無機材料と有機ポリマー界面の接着性の向上について検討されている。例えば、無機材料と有機ポリマー界面との接着性を向上させ

る方法としては、通常のシランカップリング剤が有する有機官能基の種類や数を調整し有機ポリマーとの反応性を高める方法（特開昭63-230729号公報、特公昭62-40368号公報）があるが、有機ポリマーとの反応性を高くするだけではリジットな層ができるだけで、界面に生じる残留応力等の低減は困難であり接着性の顯著な向上は期待できない。

界面の残留応力の低減も含めた改良方法としては、表面処理剤に加えて低応力化のために長鎖のポリシロキサンを併用するもの（特開平3-62845号公報、特開平3-287869号公報）があるが、通常の処理条件では表面処理剤と長鎖ポリシロキサンの反応性が非常に低いこと、また一般的な長鎖ポリシロキサンは無機材料と反応するアルコキシ基を有していないこと、長鎖ポリシロキサンが有するメチル基等の疎水性の影響により界面の高接着性を発現することは非常に困難である。

これに対して、特開平1-204953号公報は、無機材料と反応するアルコキシル基及び有機ポリマーと反応する有機官能基を併せ持つ鎖状ポリシロキサンを用いることを特徴としている。しかしながら、このような鎖状ポリシロキサンでは鎖を長くした場合に、メチル基などの疎水性基の配向などにより、ポリシロキサン鎖が無機材料の表面に横向きとなる可能性が高いことから、樹脂中への鎖の入り込みは難しく、かつ数カ所で無機材料に物理的に吸着するためリジットな層を形成しやすいことから、鎖の長さに見合った界面の低応力化を実現するのは困難であった。

また、長鎖状のポリシロキサンは物理的に吸着して大環状になりやすく、この大環状吸着物は有機ポリマー硬化物の物性低下を引き起こす原因となる可能性がある。上記の問題点を解決する手段として、ガラス基材等の基材を用いたプリプレグにおいては、無機材料表面の水酸基と反応する官能基及び有機ポリマーと反応する有機官能基を各々1個以上有する予め3次元縮合反応させたシリコーン重合体を分散剤、基材の表面処理剤として利用することが効果的であることが知られている。（特開平10-121363号公報、特開平11-60

951号公報、特開平11-106530号公報)。

このような状況のなか、半導体搭載用基板などの配線の高密度化要求に対応した、フィルム形成が可能で、基材によらずに樹脂自体で優れた低応力性と低熱膨張率を兼ね備えた樹脂組成物とこの樹脂組成物からなる樹脂フィルムなどの新規材料が待望されていた。

発明の開示

本発明は無機材料と有機材料のそれぞれの長所をもつ新規材料の提供を目的とし、優れた耐熱性及び低吸湿性を実現するために多量の無機成分を含むことが可能であり、かつ、優れた低応力性と低熱膨張率を兼ね備えた新規材料を提供することを課題とした。

本発明は、従来のシランカップリング剤や長鎖ポリシロキサン化合物等の使用のみでは発現の困難な、無機材料との反応性、無機材料の分散性、有機ポリマーとの反応性に優れており、さらにフィルム形成能を有する新規なシリコーン重合体を提供するものである。

また、本発明は優れた低応力性と低熱膨張率を兼ね備えた新規樹脂組成物、この樹脂組成物を用いた高い信頼性を実現する樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔及び金属張積層板を提供するものである。

さらには、本発明は樹脂全体に対する無機充填剤の含有率が高く、かつ伸びの値が大きい新規樹脂組成物、この樹脂組成物を用いた高い信頼性を実現する樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔及び金属張積層板を提供するものである。

また、本発明は優れた低熱膨張率と高い破断応力を兼ね備えた新規樹脂組成物、この樹脂組成物を用いた高い信頼性を実現する樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔及び金属張積層板を提供するものである。

さらには、本発明は樹脂全体に対する無機充填剤の含有率が高く、かつ破断応力の高い新規樹脂組成物、この樹脂組成物を用いた高い信頼性を実現する樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔及び金属張積層板を提供するものである。

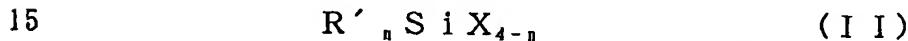
また、本発明は優れた低熱膨張率と十分な接着性を兼ね備えた新規樹脂組成物、この樹脂組成物を用いた高い信頼性を実現する樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔及び金属張積層板を提供するものである。

さらには、本発明は樹脂全体に対する無機充填剤の含有率が高く、かつ十分な接着性をもつ新規樹脂組成物、この樹脂組成物を用いた高い信頼性を実現する樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔及び金属張積層板を提供するものである。

本発明は、以下 (1) ~ (59) に記載の事項に関する。



(一般式中 X は、加水分解、重縮合可能な基であり、例えば、塩素、臭素等のハロゲン又は-OR を示し、ここで、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキルカルボニル基を示す。R' は、非反応性の基であり、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基等のアリール基を示す。k は 1 又は 2、m は 0 又は 1、m + k は 1 又は 2 を意味する)
で表されるシラン化合物 35 ~ 100 モル%、及び



(一般式中 X は、加水分解、重縮合可能な基であり、例えば、塩素、臭素等のハロゲン又は-OR を示し、ここで、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキルカルボニル基を示す。R' は、非反応性の基であり、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基等のアリール基を示す。n は 0 ~ 2 の整数を意味する。)

で表されるシラン化合物 65 ~ 0 モル% を加水分解・重縮合反応をさせ、次いでヒドロシリル化反応剤とのヒドロシリル化反応をさせることを特徴とするシリコーン重合体の製造法。

(2) 一般式 (I) において m + k が 1 であるシラン化合物又は一般式 (I) において n が 1 以下であるシラン化合物の合計量が全シラン化合物に対して 3 ~ 100 モル% であることを特徴とする (1) に記載のシリコーン重合体の製造方法。

(3) ヒドロシリル化反応剤が二重結合及び樹脂硬化性官能基を有する化合物である(1)または(2)のいずれかに記載のシリコーン重合体の製造法。

(4) ヒドロシリル化反応剤の二重結合以外の官能基がエポキシ基又はアミノ基である(3)記載のシリコーン重合体の製造法。

5 (5) (1)～(4)のいずれかに記載の方法により製造されるシリコーン重合体。

(6) (5)記載のシリコーン重合体、このシリコーン重合体の樹脂硬化性官能基に対して0.2～1.5当量の硬化剤及びこのシリコーン重合体100重量部に対して無機充填剤100～2000重量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

10 (7) さらに両末端シリル基変性エラストマを該シリコーン重合体100重量部に対して0.1～30重量部含有することを特徴とする(6)に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(8) さらに反応性基を複数持つアミン化合物を該シリコーン重合体100重量部に対して0.01～9重量部含有することを特徴とする(6)又は(7)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(9) (5)記載のシリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルとを(前者)／(後者)=100／0～0.1／99.9(重量比)の割合で含み、シリコーン重合体及びエポキシ変性シリコーンオイルに含まれる樹脂硬化性官能基に対して0.2～1.5当量の硬化剤を含み、かつ(5)記載のシリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの合計100重量部中に対して無機充填剤100～2000重量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

(10) 非樹脂硬化性シリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルとを(前者)／(後者)=100／0～0.1／99.9(重量比)の割合で含み、エポキシ変性シリコーンオイルに含まれるエポキシ基に対して0.2～1.5当量の硬化剤を含み、かつ非樹脂硬化性シリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの合計100重量部中に対して無機充填剤100～2000

重量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

(11) さらに両末端シリル基変性エラストマを(5)記載のシリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの合計100重量部中に対して0.1～30重量部含有することを特徴とする請求項9又は請求項10のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(12) さらに反応性基を複数持つアミン化合物を(5)記載のシリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの合計100重量部中に対して0.01～9重量部含有することを特徴とする請求項9～請求項11のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

10 (13) 硬化剤にアミン化合物を含み、樹脂硬化性官能基に対して硬化剤が過剰に配合されてなることを特徴とする(9)～(12)に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(14) 硬化剤にフェノール系硬化剤を含むことを特徴とする(9)～(13)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

15 (15) 硬化剤にフェノール系硬化剤及びアミン化合物を含むことを特徴とする(9)～(14)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(16) 硬化後の熱膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

20 (17) 硬化後の熱膨張係数が $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

(18) 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下でかつ硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

(19) 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ硬化後の破断応力が2 MPa以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

25 (20) 硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする(19)に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(21) 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ導体層を

設けた硬化物における、硬化後の導体層とのピール強度が0.5 kN/m以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

(22) 硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする

(21) に記載の熱硬化性樹脂組成物。

5 (23) 硬化後の破断応力が2 MPa以上であることを特徴とする(21)又は(22)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(24) 無機充填剤を含有してなる(16)～(23)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

10 (25) (5)記載の熱硬化性樹脂、硬化剤および無機充填剤を必須成分として含み、熱硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が100重量部以上であることを特徴とする(24)に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(26) 热硬化性樹脂の樹脂硬化性官能基に対して0.2～1.5当量の硬化剤を含有することを特徴とする(24)又は(25)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

15 (27) 热硬化性樹脂100重量部に対して無機充填剤100～2000重量部を含有することを特徴とする(24)～(26)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(28) 热硬化性樹脂として(5)記載のシリコーン重合体を含有することを特徴とする(24)～(27)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

20 (29) 热硬化性樹脂、硬化剤および無機充填剤を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物において、熱硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が100重量部以上であり、かつ硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

25 (30) 热硬化性樹脂、硬化剤および無機充填剤を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物において、熱硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が100重量部以上であり、かつ硬化後の破断応力が2 MPa以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

(31) 硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする
(30) に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(32) 両末端シリル基変性エラストマを含有することを特徴とする(30)
または(31)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

5 (33) 热硬化性樹脂として(5)記載のシリコーン重合体及びエポキシ変性シリコーンオイルを含有することを特徴とする(30)～(32)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(34) 热硬化性樹脂としてエポキシ変性シリコーンオイルと非樹脂硬化性シリコーン重合体との混合物を含有することを特徴とする(30)～(33)
10 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(35) エポキシ変性シリコーンオイルと非樹脂硬化性シリコーン重合体との混合物100重量部中に非樹脂硬化性シリコーン重合体を0.1～10重量部含むことを特徴とする(30)～(34)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

15 (36) 热硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が100重量部以上であり、硬化後の導体層とのピール強度が0.25kN/m以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

(37) 热硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が100重量部以上であり、かつ硬化後の導体層とのピール強度が0.5kN/m以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

20 (38) 硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする
(36) 又は(37)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(39) 硬化後の破断応力が2MPa以上であることを特徴とする(36)
～(38)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

25 (40) 反応性基を複数持つアミン化合物を含有することを特徴とする(36)～(39)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(41) 热硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が800重

量部以上であることを特徴とする (29) ~ (40) のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(42) 樹脂硬化性官能基に対して 0.2 ~ 1.5 当量の硬化剤含有することを特徴とする (41) に記載の熱硬化性樹脂組成物。

5 (43) 热硬化性樹脂として (5) 記載のシリコーン重合体を含有することを特徴とする (41) 又は (42) のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(44) 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする (41) ~ (43) のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

10 (45) 热硬化性樹脂、硬化剤および無機充填剤を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物において、熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量を F (重量部) とし、該組成物の硬化後の引張試験における伸びを X (%) とすると、 $F \times X > 800$ であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

(46) 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする (45) に記載の熱硬化性樹脂組成物。

15 (47) 硬化後の引張試験での伸びが 1.0 % 以上であることを特徴とする (45) 又は (46) のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(48) 硬化剤を熱硬化性樹脂の樹脂硬化性官能基に対して 0.2 ~ 1.5 当量含有することを特徴とする (45) ~ (47) のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

20 (49) 热硬化性樹脂 100 重量部に対して無機充填剤 100 ~ 2000 重量部を含有することを特徴とする (45) ~ (48) に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(50) 热硬化性樹脂として (5) 記載のシリコーン重合体を含有することを特徴とする (45) ~ (49) のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

25 (51) (6) ~ (50) のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて作製される樹脂フィルム。

(52) (6) ~ (50) のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる

層を金属箔の一方の面に設けてなることを特徴とする絶縁材料付金属箔。

(53) (6)～(50)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる層の両面に銅箔が積層されてなる両面金属箔付絶縁フィルム。

5 (54) (52)に記載の絶縁材料付金属箔2枚を熱硬化性樹脂組成物からなる層が接するように積層し、一体化してなることを特徴とする両面金属箔付絶縁フィルム。

10 (55) コア材の片面もしくは両面に絶縁樹脂層が設けられ、該絶縁樹脂層に金属層が積層されている金属張積層板において、絶縁樹脂層として(6)～(50)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層を用いたことを特徴とする金属張積層板。

(56) 金属層として銅を用いたことを特徴とする(55)に記載の金属張積層板。

15 (57) 内層回路板の回路上に(6)～(50)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層が設けられ、該樹脂層上に金属層が設けられてなる多層金属張積層板。

(58) 金属層として銅を用いたことを特徴とする(57)に記載の多層金属張積層板。

20 (59) 内層回路板の回路上に(6)～(50)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層が設けられ、該樹脂層上に回路パターンが形成されてなる多層プリント配線板。

本発明の新規なシリコーン重合体は、無機充填剤の分散性がよい。また、これを用いることで樹脂組成物への無機充填剤の高充填が可能となり、硬化後の熱膨張係数が小さく、引張試験での伸びが大きい樹脂フィルムや樹脂層を形成することができる。

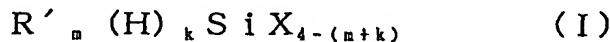
25 本発明の低応力低熱膨張熱硬化性樹脂組成物によって、従来は困難であった低応力と低熱膨張率を兼ね備えた材料を作製することが可能となる。さらには、本発明によって、フィルム等樹脂硬化物の優れた取り扱い性と低熱膨張率と

を両立する材料を作製することが可能となる。さらには、本発明によって、低熱膨張率と十分な接着性を両立する材料を作製することができる。したがって、本発明によって、高い信頼性を実現する樹脂フィルム、絶縁材料付金属箔、金属張積層板を提供することができる。また、この低応力低熱膨張熱硬化性樹脂組成物を用いて作製された樹脂フィルムや樹脂層は絶縁材として諸特性に優れ、例えば、チップを搭載した基板などに好適に用いられる応力緩和機能を備えた絶縁層などとして利用することができる。

本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、2000-101228号（出願日2000年3月31日）、2000-244573号（出願日2000年8月11日）及び2000-399796号（出願日2000年12月28日）に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

発明を実施するための好ましい形態

15 本発明における樹脂硬化性シリコーン重合体は、一般式（I）



（式中Xは、加水分解、重縮合可能な基であり、例えば、塩素、臭素等のハロゲン又は-ORを示し、ここで、Rは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキルカルボニル基を示す。R'は、非反応性の基であり、例えば、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基等のアリール基を示す。kは1又は2、mは0又は1、m+kは1又は2を意味する）で表されるシラン化合物とヒドロシリル化反応剤とを反応させて得ることができる。一般式（I）のシラン化合物は加水分解、重縮合によってSi-H基含有シリコーン重合体とされ、ヒドロシリル化反応剤をSi-H基含有シリコーン重合体のSi-H基との間でヒドロシリル化反応させて、樹脂硬化性官能基が導入されたシリコーン重合体が得られる。

一般式（I）のSi-H基含有シラン化合物に一般式（II）

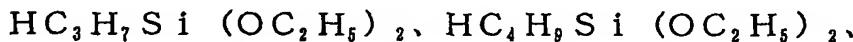
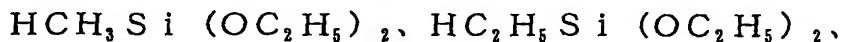
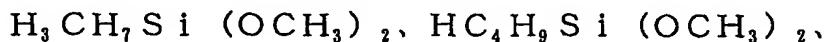
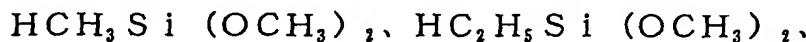


(I I)

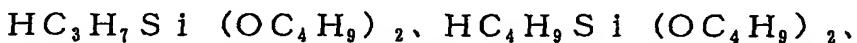
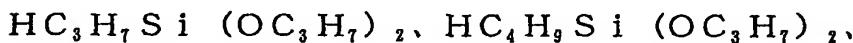
(式中 R' 及び X は一般式 (I) に同じであり、 n は 0 ~ 2 の整数を意味する。)

で表されるシラン化合物を併用することができる。

5 前記一般式 (I) で表される Si - H 基含有シラン化合物は、具体的には

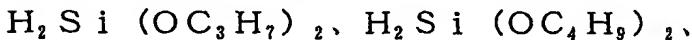


10 $HCH_3 Si (OC_3H_7)_2, HC_2H_5 Si (OC_3H_7)_2,$

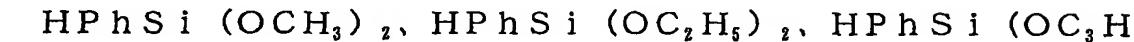


等のアルキルジアルコキシシラン

15 $H_2 Si (OCH_3)_2, H_2 Si (OC_2H_5)_2,$



等のジアルコキシシラン



20 (ただし、 Ph はフェニル基を示す。以下同様)

等のフェニルジアルコキシシラン



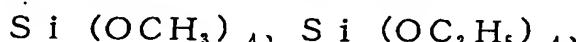
等のジアルコキシシランなどの 2 官能性シラン化合物 (以下、シラン化合物に

25 おける官能性とは、縮合反応性の官能基を有することを意味する。)



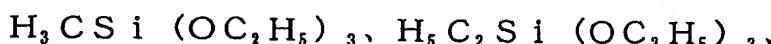
等のトリアルコキシシランなどの3官能性シラン化合物などがある。

前記一般式(I I)で表されるシラン化合物は、具体的には、

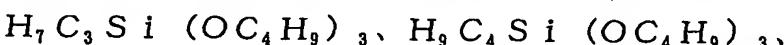
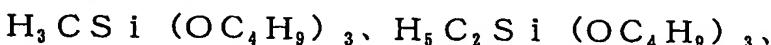
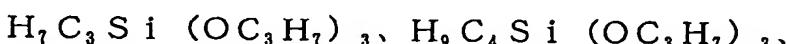


5 等のテトラアルコキシシラン

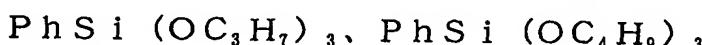
などの4官能性シラン化合物、



10 $\text{H}_7\text{C}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, \text{H}_9\text{C}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3,$



15 等のモノアルキルトリアルコキシシラン、



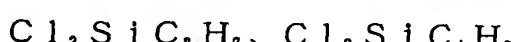
(ただし、Phはフェニル基を示す。以下同様)

等のフェニルトリアルコキシシラン、

20 $(\text{H}_3\text{CCOO})_3\text{SiCH}_3, (\text{H}_3\text{CCOO})_3\text{SiC}_2\text{H}_5,$



等のモノアルキルトリアシルオキシシラン



25 $\text{Br}_3\text{SiCH}_3, \text{Br}_3\text{SiC}_2\text{H}_5,$



等のモノアルキルトリハロゲノシランなどの3官能性シラン化合物、

$(H_3C)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(H_5C_2)_2Si(OCH_3)_2$ 、
 $(H_7C_3)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(H_9C_4)_2Si(OCH_3)_2$ 、
 $(H_3C)_2Si(OC_2H_5)_2$ 、 $(H_5C_2)_2Si(OC_2H_5)_2$ 、
 $(H_7C_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ 、 $(H_9C_4)_2Si(OC_2H_5)_2$ 、
5 $(H_3C)_2Si(OC_3H_7)_2$ 、 $(H_5C_2)_2Si(OC_3H_7)_2$ 、
 $(H_7C_3)_2Si(OC_3H_7)_2$ 、 $(H_9C_4)_2Si(OC_3H_7)_2$ 、
 $(H_3C)_2Si(OC_4H_9)_2$ 、 $(H_5C_2)_2Si(OC_4H_9)_2$ 、
 $(H_7C_3)_2Si(OC_4H_9)_2$ 、 $(H_9C_4)_2Si(OC_4H_9)_2$

等のジアルキルジアルコキシシラン、

10 $Ph_2Si(OCH_3)_2$ 、 $Ph_2Si(OC_2H_5)_2$

等のジフェニルジアルコキシシラン、

$(H_3CCOO)_2Si(CH_3)_2$ 、 $(H_3CCOO)_2Si(C_2H_5)_2$ 、
 $(H_3CCOO)_2Si(C_3H_7)_2$ 、 $(H_3CCOO)_2Si(C_4H_9)_2$

等のジアルキルジアシルオキシシラン、

15 $Cl_2Si(CH_3)_2$ 、 $Cl_2Si(C_2H_5)_2$ 、
 $Cl_2Si(C_3H_7)_2$ 、 $Cl_2Si(C_4H_9)_2$ 、
 $Br_2Si(CH_3)_2$ 、 $Br_2Si(C_2H_5)_2$ 、
 $Br_2Si(C_3H_7)_2$ 、 $Br_2Si(C_4H_9)_2$

等のアルキルジハロゲノシランなどの2官能性シラン化合物がある。

20 本発明に用いられる前記一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物は必須成分として使用され、前記一般式(II)で表されるシラン化合物は任意成分とされる。前記一般式(I)又は前記一般式(II)のシラン化合物中に含まれる加水分解・重縮合可能な基としては、反応性などを考慮すると、アルコキシ基が好ましく、前記一般式(I)で表されるSi-H基含有シラン化合物としてはトリアルコキシシラン又はモノアルキルジアルコキシシランが特に好ましく、前記一般式(II)で表されるシラン化合物としてはテトラアルコキシシラン、モノアルキルトリアルコキシシラン又はジアルキルジアルコ

キシシランが特に好ましい。また、重合度の大きいシリコーン重合体を製造する場合には一般式（I）で表されるシラン化合物として、3官能性シラン化合物を含むことが好ましく、一般式（II）で表されるシラン化合物を用いる場合には4官能又は3官能の一般式（II）で表されるシラン化合物を含むことが好ましい。

本発明のシリコーン重合体の製造方法はシラン化合物の総量に対して、Si-H基含有シラン化合物35モル%以上配合するものであり、シラン化合物の総量に対して、一般式（I）で表されるSi-H基含有シラン化合物35～100モル%（より好ましくは35～85モル%）及び一般式（II）で表されるシラン化合物0～65モル%（15～65モル%）の割合で使用されることが好ましい。

本発明のシリコーン重合体は三次元架橋しているものであることが好ましい。このため、全シラン化合物のうち3～100モル%が3官能以上のシラン化合物であることが好ましく、全シラン化合物のうち3～75モル%が3官能以上のシラン化合物であることが特に好ましい。また、シラン化合物のうち15～100モル%が4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物であることが好ましく、20～85モル%が4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物であることがより好ましい。すなわち、一般式（II）で表されるシラン化合物のうち2官能性シラン化合物は、0～85モル%であることが好ましく、より好ましくは0～80モル%の割合で使用される。特に好ましくは、一般式（II）で表されるシラン化合物のうち4官能性シラン化合物が15～100モル%、より好ましくは20～100モル%、3官能性シラン化合物が0～85モル%、より好ましくは0～80モル%及び2官能性シラン化合物が0～85モル%、より好ましくは0～80モル%の割合で使用される。

25 2官能性シラン化合物が85モル%を越えると、シリコーン重合体の鎖が長くなり、メチル基等の疎水性基の配向等により、シリコーン重合体の鎖が無機材料表面に横向きとなる可能性が高く、リジットな層を形成しやすいため、低

応力化が難しくなる。

本発明におけるシリコーン重合体は、前記した一般式（I）で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式（II）で表されるシラン化合物を加水分解・重縮合させ、さらにヒドロシリル化反応して製造されるが、このとき、加水分解・重縮合触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、フッ酸等の無機酸、
5 シュウ酸、マレイン酸、スルホン酸、ギ酸等の有機酸を使用することが好ましく、アンモニア、トリメチルアンモニウムなどの塩基性触媒を用いることもできる。これら加水分解・重縮合触媒は、一般式（I）で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式（II）で表されるシラン化合物の量に応じて適当量
10 用いられるが、好適には一般式（I）で表されるSi-H基含有シラン化合物と一般式（II）で表されるシラン化合物の合計1モルに対し0.001~1
0モルの範囲で用いられる。ヒドロシリル化触媒としては、白金、パラジウム、ロジウム系の遷移金属化合物を用いることができ、特に塩化白金酸等の白金化合物を使用することが好ましく、過酸化亜鉛、過酸化カルシウム、過酸化水素、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ストロンチウム、過酸化ナトリウム、過酸化鉛、過酸化バリウム等の過酸化物、また、3級アミン、ホスフィンを用いることもできる。これらヒドロシリル化触媒は、一般式（I）で表される
15 Si-H基含有シラン化合物のSi-H基1モルに対し、好ましくは0.00001~0.0001モルの範囲で用いられる。

20 本発明のヒドロシリル化反応剤は、ビニル基等のヒドロシリル化反応のための二重結合と、エポキシ基やアミノ基等の樹脂硬化性官能基を有しているものである。樹脂硬化性官能基とは有機化合物又は無機化合物と反応又は相互作用する官能基のことである。ここで、この官能基としては、硬化剤又は架橋剤と反応する反応性有機基、自硬化反応する反応性有機基、無機充填剤の表面に存在する官能基と反応又は相互作用する有機基、水酸基と反応する基等がある。
25 具体例としては、エポキシ基を有するヒドロシリル化反応剤としてアリルグリシジルエーテル等を用いることができ、また、アミノ基を有するヒドロシリル

化反応剤としてアリルアミン、塩酸アリルアミン、アミノエチルアクリレート等のアミノアルキルアクリレート、アミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルメタクリレートなどを用いることができる。これらヒドロシリル化反応剤は、一般式（I）で表される Si-H基含有シラン化合物の Si-H基に対し、0.1～2当量の範囲とすることが好ましく、さらに0.5～1.5当量が好ましく、特に0.9～1.1当量とすることが好ましい。

また、上記の加水分解・重縮合、ヒドロシリル化反応は、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、ブチロニトリルなどのニトリル系溶剤等の溶剤中で行うことが好ましい。これら溶剤は単独で用いてもよく、数種類を併用した混合溶剤を用いることもできる。また、前記加水分解・重縮合は特に水を添加しなくても大気雰囲気下で進行するが、水を添加してもよい。水の量は適宜決められるが、多すぎる場合には塗布液の保存安定性が低下するなどの問題があるので、水の量は、前記シラン化合物の総量1モルに対して0～5モルの範囲とすることが好ましく、特に、0.5～4モルが好ましい。

シリコーン重合体の製造は、上記の条件、配合を調整してゲル化しないよう行われる。シリコーン重合体は、上記の反応溶媒と同じ溶媒に溶解して使用することが作業性の点で好ましい。このためには、上記の反応生成溶液をそのまま使用してもよく、反応生成溶液からシリコーン重合体を分離し、改めて上記溶媒に溶解してもよい。

本発明におけるシリコーン重合体は、三次元架橋しているが完全硬化又はゲル化していないものであり、本発明におけるシリコーン重合体の重合は、例えば、反応溶媒に溶解する程度に制御される。このために、樹脂硬化性シリコーン重合体の製造、保管及び使用に際し、温度は、常温以上200℃以下であるこ

とが好ましく、150°C以下であることがより好ましい。

本発明におけるシリコーン重合体の製造にあたっては、Si-H基含有シリコーン重合体を中間生成物として作製することができる。このSi-H基含有シリコーン重合体のSi-H基はSi-H基含有2官能性シロキサン単位(H₅R'SiO_{2,1})又は(H₂SiO_{2,1}) (式中、R'は前記の通りであり、シリコーン重合体中のR'基は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。以下同様)又はSi-H基含有3官能性シロキサン単位(HSiO_{3,1})によって導入されている。

本発明のシリコーン重合体は、重合度が3以上のものであればよく、重合度が700以下であることが好ましい。溶液としての使用する際の効率を考慮すると重合度が200以下であることが好ましく、重合度を3~500の範囲とすることが特に好ましい。このシリコーン重合体の側鎖及び末端には、Si-H基に対するヒドロシリル化反応によって導入された樹脂硬化性官能基が存在する。ここで、シリコーン重合体の重合度は、その重合体の分子量(低重合度の場合)又はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレン若しくはポリエチレングリコールの検量線を利用して測定した数平均分子量から算出したものである。

なお、シリコーン重合体を作製する際には、前記の様にシリコーン重合体を製造してからヒドロシリル化反応剤を添加してヒドロシリル化反応を行ってもよく、また、ヒドロシリル化反応剤を前記シラン化合物と同時に配合し、シラン化合物の加水分解・重縮合と同時に又はその途中でヒドロシリル化反応を行ってもよい。

上記の樹脂硬化性官能基を有するシリコーン重合体(本発明において、樹脂硬化性シリコーン重合体と記載する。)を含有してなる熱硬化性樹脂組成物には、無機充填剤を多量に配合することができる。無機充填剤としては、その種類は特に制約はなく、例えば、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、マイカ、炭酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ア

ルミニウム、シリカ、ガラス短纖維、ホウ酸アルミニウムウィスカや炭化ケイ素ウィスカ等の各種ウィスカ等が用いられる。また、これらを数種類併用しても良い。無機充填剤の形状、粒径については特に制限はなく、通常用いられている粒径 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ のものを本発明においても用いることができ、
5 好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。これら無機充填剤の配合量は、樹脂硬化性シリコーン重合体 100 重量部に対して $100 \sim 200$ 重量部が好ましく、 $300 \sim 1500$ 重量部が特に好ましい。無機充填剤の配合量が少なすぎると熱膨張係数が大きくなる傾向があり、無機充填剤が多すぎるとフィルム化が困難になる傾向がある。
10 本発明におけるシリコーン重合体を含有する熱硬化性樹脂組成物の硬化剤は、シリコーン重合体の樹脂硬化性官能基と反応（硬化）する化合物であればよく、特に制限はない。例えば樹脂硬化性官能基がエポキシ基の場合には、アミン系硬化剤やフェノール系硬化剤などの一般にエポキシ樹脂用硬化剤として用いられるものを利用することができる。エポキシ樹脂用硬化剤としては多官能フェノール化合物が好ましい。多官能フェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、カテコール等の多価フェノールがあり、また、これらの多価フェノール、フェノール、クレゾール等の一価のフェノール化合物とホルムアルデヒドを反応させて得られるノボラック樹脂などがある。多官能フェノール化合物は臭素等のハロゲンで置換されていてもよい。硬化剤の使用量は、シリコーン重合体の樹脂硬化性官能基 1 当量に対して、 $0.2 \sim 1.5$ 当量使用することが好ましく、 $0.5 \sim 1.2$ 当量使用することが特に好ましい。硬化物と金属との接着性を向上させるためにはエポキシ樹脂用硬化剤にアミン化合物を含むことが好ましく、また、硬化剤が過剰に含まれていることが好ましい。このアミン化合物は接着性補強剤として作用するものであり、具体例については後に記載する。耐熱性などの他の特性と接着性とのバランスを考慮すると、アミン化合物を含む硬化剤をシリコーン重合体の樹脂硬化性官能基 1 当量に対して $1.0 \sim 1.5$ 当量用いること
15
20
25

が好ましく、樹脂硬化性官能基 1 当量に対して 1. 0 ~ 1. 2 当量用いることが特に好ましい。

また、硬化剤とともに硬化促進剤を加えてもよい。例えば樹脂硬化性官能基がエポキシ基の場合には、イミダゾール化合物などが一般に使用されており、
5 本発明においてもこれを用いることができる。硬化促進剤として用いられるイミダゾール化合物の具体例としてはイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシリイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン
10 、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシリイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等が挙げられる。硬化促進剤の十分な効果を得るために、シリコーン重合体 100 重量部に対して 0. 01 重量部以上使用することが好ましく、熱膨張率や伸び等の観点から 10 重量部以下が好ましい。
15

本発明におけるシリコーン重合体を含有する熱硬化性樹脂組成物には必要に応じて両末端シリル基変性エラストマを加えることができる。熱硬化性樹脂組成物に両末端シリル基変性エラストマを加えることで樹脂の硬化後の破断応力が
20 大きくなり、取り扱い性が向上する。本発明における両末端シリル基変性エラストマとは、重量平均分子量が 3000 ~ 10 万程度の長鎖状エラストマであり、主鎖の両末端にアルコキシリル基を有する。エラストマの主鎖については特に制限はなく、ポリイソブチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル、ブタジエンゴム又はアクリル
25 ゴム等の主鎖骨格を有するエラストマが利用できる。アルコキシリル基は Si 元素に 1 ~ 3 個のアルコキシ基が結合したものでよく、Si 元素に結合したアルコキシ基の炭素数は 1 ~ 4 であることが好ましい。両末端シリル基変性エ

ラストマとしては、例えばS A T 2 0 0 (両末端シリル基変性ポリエーテル、鐘淵化学工業株式会社製商品名)、E P 1 0 3 S、E P 3 0 3 S (両末端シリル基変性ポリイソブチレン、鐘淵化学工業株式会社製商品名)等を用いることができる。両末端シリル基変性エラストマの配合量は、シリコーン重合体10
5 0重量部に対して0.1~30重量部であることが好ましい。0.1重量部未満では配合することによる効果が現れにくく、30重量部を越えると熱膨張率が大きくなる傾向がある。

本発明における熱硬化性樹脂組成物においては、本発明の樹脂硬化性シリコーン重合体にエポキシ基を持つシリコーンオイル (本発明において、エポキシ
10 変性シリコーンオイルと記載する) を併用することもできる。樹脂硬化性シリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの配合割合は、これらの合計100重量部に対して樹脂硬化性シリコーン重合体が0.1重量部以上含まれていることが好ましく、熱膨張率、伸び、破断応力の観点から、樹脂硬化性シリコーン重合体が5重量部以上含まれていることがより好ましく、20重量部以上含まれていることが特に好ましい。また、伸び、破断応力の観点から、樹脂
15 硬化性シリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの配合の合計100重量部に対してエポキシ変性シリコーンオイルが5重量部以上含まれていることが好ましく、40重量部以上が特に好ましい。樹脂硬化性シリコーン重合体が0.1重量部未満の場合は無機充填剤の分散性が低下する傾向がある。樹脂
20 硬化性シリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの配合比は熱膨張係数と伸びの値から、目的に応じて決めることができる。すなわち、樹脂硬化性シリコーン重合体の配合比が大きいほど熱膨張係数が小さくなり、エポキシ変性シリコーンオイルの配合比を増やすことで伸びの値を大きくすることができる。ここで、エポキシ変性シリコーンオイルとは側鎖にエポキシ基を含む官能基を有する鎖状ポリシロキサン化合物であり、25°Cにおける粘度が 10^{-2} ~
25 10^3 Pa·sの範囲にあるものである。なお、本発明における粘度は東京計器(株)製EMD型粘度計を用いて、25°Cで測定した。エポキシ変性シリコ

ーンオイルのエポキシ当量は150～5000であることが好ましく、300～1000であることが特に好ましい。

前記のエポキシ変性シリコーンオイルを含む熱硬化性樹脂組成物において、本発明の樹脂硬化性シリコーン重合体の一部又は全部に換えて樹脂硬化性官能基を含まないシリコーン重合体（本発明において、非樹脂硬化性シリコーン重合体と記載する。）を使用することもできる。非樹脂硬化性シリコーン重合体を用いる場合には、非樹脂硬化性シリコーン重合体の配合量は、エポキシ変性シリコーンオイルとシリコーン重合体の合計100重量部に対して30重量部以下であることが好ましい。非樹脂硬化性シリコーン重合体が30重量部を越える場合は樹脂硬化物の伸びの値が低下する傾向がある。

ここで、非樹脂硬化性シリコーン重合体とは、2官能性シロキサン単位（ $R_2SiO_{2,2}$ ）、3官能性シロキサン単位（ $RSiO_{3,2}$ ）（式中、Rは有機基であり、シリコーン重合体中のR基は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。）及び4官能性シロキサン単位（ $SiO_{4,2}$ ）から選ばれる少なくとも1種類のシロキサン単位を含有し、末端に水酸基と反応する官能基を1個以上有するものである。重合度は2～7000が好ましく、さらに好ましい重合度は2～100、特に好ましい重合度は2～70である。前記Rとしては、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基等の芳香族基などがある。水酸基と反応する官能基としては、シラノール基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数1～4のアシルオキシ基、塩素等の臭素以外のハロゲン等がある。

このような非樹脂硬化性シリコーン重合体は、前記一般式（II）で表されるシラン化合物を加水分解、重縮合させて得ることができる。非樹脂硬化性シリコーン重合体の合成に用いられる前記一般式（II）で表されるシラン化合物としては、4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物が必須成分として用いられ、2官能性シラン化合物は必要に応じて適宜使用される。特に、4官能性シラン化合物としてはテトラアルコキシシランが好ましく、3官能性シラン化合物としてはモノアルキルトリアルコキシシランが好ましく、2官能性

シラン化合物としてはジアルキルジアルコキシシランが好ましい。シラン化合物の使用割合は、好ましくは、4官能性シラン化合物又は3官能性シラン化合物15～100モル%及び2官能性シラン化合物を0～85モル%が好ましく、4官能性シラン化合物または3官能性シラン化合物の1種以上を20～105モル%及び2官能性シラン化合物を0～80モル%がより好ましい。また、特に、4官能性シラン化合物を15～100モル%、3官能性シラン化合物0～85モル%及び2官能性シラン化合物0～85モル%の割合で使用することが好ましく、4官能性シラン化合物を20～100モル%、3官能性シラン化合物を0～80モル%と、2官能性シラン化合物を0～80モル%の割合で使用することがより好ましい。加水分解・重縮合反応の触媒及び溶剤は樹脂硬化性シリコーン重合体を製造する際の加水分解・重縮合反応と同様のものを適用することができる。非樹脂硬化性シリコーン重合体の製造は条件、配合を調整してゲル化しないように行われる。非樹脂硬化性シリコーン重合体は、3次元架橋しているが完全硬化又はゲル化していないものであり、3次元架橋は、例えば、反応溶媒に溶解する程度に制御される。このために、非樹脂硬化性シリコーン重合体の製造、保管及び使用に際し、温度は、常温以上200℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。

樹脂硬化性シリコーン重合体又は非樹脂硬化性シリコーン重合体と、エポキシ変性シリコーンオイルとを併用する場合において、シリコーン重合体成分として非樹脂硬化性シリコーン重合体のみを用いた場合と比較し、樹脂硬化性シリコーン重合体を含む場合は熱膨張率、伸び、破断応力の観点から好ましく、シリコーン重合体成分として樹脂硬化性シリコーン重合体のみを用いることが特に好ましい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、金属箔との接着性を高め、樹脂硬化物と金属箔との引き剥がし強度を高めるために、必要に応じて接着性補強剤を加えることができる。接着性補強剤としてはアミノ基や水酸基などの反応性官能基を複数持つ化合物を用いることができ、これらはエポキシ樹脂硬化剤としても

作用する。反応性官能基を複数持つアミン化合物としては、例えば、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルピフェニル等の分子内に複数のアミノ基を持つ化合物やジシアンジアミドなどの、分子内に複数の活性N-H基を有する化合物、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノフェノール等の分子内にアミノ基と水酸基を併せ持つ化合物などを用いることができる。接着性補強剤の配合量は前記シリコーン重合体100重量部に対して0.01~9重量部であることが好ましく、0.1~6重量部であることが特に好ましい。0.01重量部未満の場合は配合による効果が現れにくい傾向があり、また、9重量部を越える場合は、
10 硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

一般には、熱硬化性樹脂に無機充填剤を配合することにより、熱膨張率を低減し、耐熱性などの配線基板用材料に求められるような諸特性を向上させることができると、無機充填剤が多くなると硬化物の引っ張り強さが減少して、低応力性が失われることが知られている。熱硬化性樹脂の低熱膨張率と低応力性を高いレベルで両立することは困難であった。本発明は、また、この問題を解決し、優れた低応力性と低熱膨張率を兼ね備えた熱硬化性樹脂を提供するものである。すなわち、優れた低応力性と低熱膨張率を達成するものとして、硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下で、かつ引張試験での伸びが1.0%以上である樹脂を提供する。熱硬化性樹脂組成物が、熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下かつ引張試験での伸びが1.0%以上を満たすように調整することで低熱膨張率と低応力性を高いレベルで両立することが可能である。熱膨張係数は $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが特に好ましい。伸びは2.0%以上であることが特に好ましい。熱膨張係数について特に下限はなく、低いほど好ましいが、 $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上でも十分であり、他の特性とのバランスを考慮すると現状では $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。このような低熱膨張率と低応力性を兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物の例としては、エポキシ变成シリコーンオイル等の分子内にエポキシ基を含む鎖状の樹脂や前記した本発明
20
25

の樹脂硬化性シリコーン重合体等の熱硬化性樹脂、硬化剤、無機充填剤及び必要に応じて用いられる分散剤を含有してなる熱硬化性樹脂組成物が挙げられる。分散剤としては前記の非樹脂硬化性シリコーン重合体等を用いることができる。また、本発明の樹脂硬化性シリコーン重合体、硬化剤及び無機充填剤を含有してなる熱硬化性樹脂組成物によれば $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、さらには $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下という非常に小さな熱膨張係数を有する硬化物を提供することができる。

また、熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量が 100 重量部以上であり、かつ硬化後の引張試験での伸びが 1.0 % 以上であることにより、優れた低応力性と低熱膨張率とを実現することを見出した。熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量が 100 重量部以上であり、かつ硬化後の引張試験での伸びが 1.0 % 以上を満たすように調整することで低熱膨張率と低応力性を両立することが可能である。熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量が 800 重量部以上であることが特に好ましい。伸びは 2.0 % 以上であることが特に好ましい。樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。このような無機充填剤の高充填と低応力性を兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物の例としては、エポキシ変成シリコーンオイル等の分子内にエポキシ基を含む鎖状の樹脂や前記した本発明の樹脂硬化性シリコーン重合体等の熱硬化性樹脂、硬化剤、無機充填剤及び必要に応じて用いられる分散剤を含有してなる熱硬化性樹脂組成物が挙げられる。分散剤としては前記の非樹脂硬化性シリコーン重合体等を用いることができる。

また、熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量を F (重量部) とし、硬化後の引張試験での伸びを X (%) とした場合に、 $F \times X > 800$ の範囲であることにより、優れた低応力性と低熱膨張率を達成することを見出した。熱硬化性樹脂組成物が、 $F \times X > 800$ を満たすように調整することで低熱膨張率と低応力性を高いレベルで両立することが可能である。このような

低熱膨張率と低応力性を兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物の例としては、エポキシ変成シリコーンオイル等の分子内にエポキシ基を含む鎖状の樹脂や前記した本発明の樹脂硬化性シリコーン重合体等の熱硬化性樹脂、硬化剤、無機充填剤及び必要に応じて用いられる分散剤を含有してなる熱硬化性樹脂組成物が挙げられる。分散剤としては前記の非樹脂硬化性シリコーン重合体等を用いることができる。樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。また、硬化後の引張試験での伸びが 1.0 % 以上であることが好ましい。

また、一般には、無機充填剤が多すぎると硬化物の破断応力が小さくなり、成形体としての形を保つことが困難になり、取り扱い性が著しく低下することが知られている。本発明は、この問題を解決し、高信頼性及び高い生産効率を実現するために、低熱膨張率と十分な取り扱い性とを兼ね備えた熱硬化性樹脂を提供するものである。すなわち、本発明は十分な取り扱い性と低熱膨張率を達成するために、硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下で、かつ破断応力が 2 MPa 以上である熱硬化性樹脂組成物を提供する。硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下で、かつ破断応力が 2 MPa 以上を満たすように調整することで低熱膨張率と十分な取り扱い性を両立することが可能である。熱膨張係数は $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが特に好ましい。また、破断応力は 6 MPa 以上であることが特に好ましい。このような、低熱膨張率と十分な取り扱い性を兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物の具体例としては、前記した本発明の樹脂硬化性シリコーン重合体等の熱硬化性樹脂、硬化剤及び無機充填剤を含有してなる熱硬化性樹脂組成物が挙げられる。また、この低熱膨張率と十分な取り扱い性を両立する熱硬化性樹脂組成物は、硬化物の伸びが 1.0 % 以上であることが低応力性の観点から好ましく、2.0 % 以上であることが特に好ましい。また、破断応力を大きくするためには樹脂組成物に両末端シリル基変性エラストマを含むことが好ましい。また、破断応力を大きくするためには、樹脂組成物にエポキシ変性シリコーンオイルを含むことが好ましい。

また、熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量が 100 重量部以上であり、かつ硬化後の破断応力が 2 MPa 以上であることにより、優れた取り扱い性と低熱膨張率とを実現することを見出した。熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量が 100 重量部以上であり、かつ硬化後の破断応力が 2 MPa 以上を満たすように調整することで低熱膨張率と十分な取り扱い性を両立することが可能である。このような、低熱膨張率と十分な取り扱い性を兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物の例としては、エポキシ変成シリコーンオイル等の分子内にエポキシ基を含む鎖状の樹脂や前記した本発明の樹脂硬化性シリコーン重合体等の熱硬化性樹脂、硬化剤、無機充填剤及び必要に応じて用いられる分散剤を含有してなる熱硬化性樹脂組成物が挙げられる。分散剤としては前記の非樹脂硬化性シリコーン重合体等を用いることができる。熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量が 800 重量部以上であることが特に好ましい。また、破断応力は 6 MPa 以上であることが特に好ましい。樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。また、硬化後の引張試験での伸びが 1.0 % 以上であることが低応力性の観点から好ましい。また、破断応力を大きくするためには樹脂組成物に両末端シリル基変性エラストマを含むことが好ましい。また、破断応力を大きくするためには、樹脂組成物にエポキシ変性シリコーンオイルを含むことが好ましい。

また、一般には、無機充填剤が多すぎると硬化物の金属箔との接着性が著しく低下することが知られている。本発明は、この問題を解決し、低熱膨張率化に伴う接着性の低下を抑え、金属箔との十分な接着性を持つ熱硬化性樹脂を提供するものである。すなわち、本発明は電機部品の高信頼性を実現するためには十分な接着性と低熱膨張率を達成するために、硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下で、かつ硬化物と金属箔とのピール強度が 0.5 kN/m 以上である熱硬化性樹脂組成物を提供するものである。熱膨張係数は $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが特に好ましい。硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

以下で、かつ硬化後の導体層とのピール強度が0.5 kN/m以上を満たすように調整することで低熱膨張率と十分な接着性を両立することが可能である。この十分な接着性と低熱膨張率とを兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物は、硬化物の伸びが1.0%以上であることが低応力性の観点から好ましい。また、この5十分な接着性と低熱膨張率とを兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物は、硬化後の破断応力を2 MPa以上となるように調整することにより、優れた取り扱い性をも実現する熱硬化性樹脂組成物とすることができます。熱膨張係数は $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが特に好ましい。また、破断応力は6 MPa以上であることが特に好ましい。また、伸びの値は2.0%以上であることが特に好ましい。10このようないくつかの接着性と低熱膨張率とを兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物の例としては、エポキシ変成シリコーンオイル等の分子内にエポキシ基を含む鎖状の樹脂や前記した本発明の樹脂硬化性シリコーン重合体等の熱硬化性樹脂、硬化剤、無機充填剤及び必要に応じて用いられる分散剤を含有してなる熱硬化性樹脂組成物が挙げられる。分散剤としては前記の非樹脂硬化性シリコーン重合体等を用いることができる。接着性を向上させるためには樹脂組成物に反応性官能基を複数持つアミン化合物を配合することが好ましい。

また、熱硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が100重量部以上であり、かつ硬化物のピール強度が0.5 kN/m以上であることによって、十分な接着性と低熱膨張性を両立することができるを見出した。熱20硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が100重量部以上であり、かつ硬化後の導体層とのピール強度が0.5 kN/m以上を満たすように調整することで低熱膨張率と十分な接着性を両立することができる。このような、十分な接着性と低熱膨張率とを兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物の例としては、エポキシ変成シリコーンオイル等の分子内にエポキシ基を含む鎖状の樹脂や前記した本発明の樹脂硬化性シリコーン重合体等の熱硬化性樹脂、硬化剤、無機充填剤及び必要に応じて用いられる分散剤を含有してなる熱硬化性樹脂組成物が挙げられる。分散剤としては前記の非樹脂硬化性シリコーン重合体

等を用いることができる。熱硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が800重量部以上であることが特に好ましい。樹脂組成物の硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。また、低応力性の観点から、硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることが好ましい。また、取り扱い性の観点から硬化後の破断応力が2 MPa以上であることが好ましい。接着性を向上させるためには樹脂組成物に反応性官能基を複数持つアミン化合物を配合することが好ましい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、成分を前記した有機溶剤に溶解又は分散させて樹脂ワニスとして使用することができる。この樹脂ワニスはキャリアシートに塗布し、乾燥してキャリア付き樹脂フィルムとすることができます。熱硬化性樹脂組成物を塗布する際に、厚さは目的に合わせて調整することができ、硬化物の厚さが10~150 μm となるように調整することが好ましい。ワニスを塗布する際に、キャリアシートと平行な面方向にせん断力を負荷できるか、または、キャリアシートの面に垂直な方向に圧縮力を負荷できる塗工方式を採用することが好ましく、たとえば、ブレードコーティング、ロッドコーティング、ナイフコーティング、スクイズコーティング、リバースロールコーティング、トランスファーロールコーティング等の方式を採用することができる。乾燥温度は、80~200 $^\circ\text{C}$ が好ましい。乾燥時間を調整することで樹脂フィルムの硬化状態を制御することができる。例えば、半硬化のフィルムを作製する場合の乾燥時間は、硬化が進みすぎない程度の時間とすればよく、1分以上が好ましい。また、完全に硬化させるためには乾燥時間を90分以上とすることが好ましい。キャリア付き樹脂フィルムはそのまま使用してもよく、キャリアシートを引き剥がして用いてもよい。また、本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルム、他の樹脂からなる樹脂フィルム、基板又は配線板等のコア材の片面又は両面に前記樹脂ワニスを塗布し、乾燥して、コア材上に本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層を設けることができる。

キャリア付き樹脂フィルムを製造する際に用いるキャリアシートとしては、

銅やアルミニウム等の金属箔、ポリエステル、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルム、あるいはこれらのキャリアシートの表面に離型剤を塗布したものなどを用いることができる。キャリヤ付き樹脂フィルムからキャリアシートを引き剥がして本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムのみを使用する場合や、キャリア付き樹脂フィルムを基板に積層した後キャリアシートだけを剥離する場合にはキャリアシートに離型剤処理を施すことが、作業性を向上させる点で好ましい。

前記の本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを基材フィルムとし、該基材フィルムの片面又は両面に、他の樹脂からなる樹脂層を設けて、2層樹脂フィルム又は3層樹脂フィルム等の多層樹脂フィルムとすることもできる。他の樹脂からなる樹脂層はポリエステル、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルムを積層して一体化して設けてもよく、また、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の樹脂ワニスを前記と同様の方法で塗布し、乾燥することによって設けてもよい。

前記樹脂フィルムや他の樹脂からなる樹脂フィルムなどのフィルム基材の片面又は両面に、前記キャリア付き樹脂フィルム又は前記した本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを、本発明の樹脂組成物からなる樹脂面が接するよう積層し、一体化して本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を有する2層樹脂フィルム又は3層樹脂フィルム等の多層樹脂フィルムを作製することができる。

他の樹脂からなる樹脂フィルムとしては特に制限が無く、目的に合わせてポリエステル、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルムを用いることができる。

コア材の片面又は両面に、本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を設けて、プリプレグに低応力性、低熱膨張性などの特性を付与することができる。コア材は取り扱い性、重量、放熱性、コストなどの条件に合わせて選ばれ、金属板、樹脂板、板状の無機材料などを用いることができる。例えば、電子機器のマザーボードやチップ搭載用基板等に一般的に使用される基板を用いることができ

、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はポリイミド樹脂等の樹脂と、紙、アラミド繊維又はガラス繊維などの繊維基材とを含む基板が好ましく用いられる。本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を設ける方法としては、前記キャリア付き樹脂フィルム又は前記した本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを積層して一体化する方法や、本発明の樹脂組成物からなる樹脂ワニスを前記と同様の方法で塗布し、乾燥することによって樹脂層を設ける方法などが挙げられる。

絶縁材料付金属箔は本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる層を金属箔の一方の面に設けて作製することができる。この絶縁材料付金属箔は、例えば、前記樹脂フィルムまたはキャリア付き樹脂フィルムと金属箔を積層し、加熱・加圧加工する方法や、ワニスを金属箔の片面に前記と同様の方法で塗布し、乾燥する方法などによって製造される。金属箔は特に限定されないが、電気的、経済的に銅箔が好ましく、例えば片面に粗化面を有する従来プリント配線板用に使用されている電解銅箔、圧延銅箔、キャリアシート付き極薄銅箔等が好ましく使用できる。

両面金属箔付絶縁フィルムは本発明の樹脂組成物からなる樹脂層の両面に金属層を設けて作製される。両面金属箔付絶縁フィルムは、例えば、前記絶縁材料付金属箔の絶縁樹脂面側を重ねて積層し、一体化して作製することができる。プレスによって一体化する場合、プレスは真空または常圧下で、温度80～200℃、圧力0.1～15MPa、時間0.1～120分間の条件で行うこと

が好ましい。

また、他の樹脂を用いて作製された絶縁材料付金属箔の樹脂面に、本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を積層し、一体化して、絶縁材料付金属箔に低応力性、低熱膨張性などの本発明の樹脂組成物が有する特性を付与することができる。絶縁材料付金属箔に用いられる樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を設ける方法としては、前記キャリア付き樹脂フィルム又は前記した本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを積層して一体化する方法や、また、本発明の

樹脂組成物からなる樹脂ワニスを前記と同様の方法で塗布し、乾燥させることによって設ける方法などが挙げられる。

また、他の樹脂を用いて作製された絶縁材料付金属箔の樹脂面に、本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を積層し、一体化して、絶縁材料付金属箔に低応力性、低熱膨張性などの本発明の樹脂組成物が有する特性を付与することができる。絶縁材料付金属箔に用いられる樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を設ける方法としては、前記キャリア付き樹脂フィルム又は前記した本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを積層して一体化する方法や、また、本発明の樹脂組成物からなる樹脂ワニスを前記と同様の方法で塗布し、乾燥させることによって設ける方法などが挙げられる。

前記コア材の片面又は両面に本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を設け、さらに該樹脂層上に金属層を設けて、金属張積層板とすることができる。本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を設ける方法としては、前記キャリア付き樹脂フィルム又は前記した本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを積層して一体化する方法や、また、本発明の樹脂組成物からなる樹脂ワニスを前記と同様の方法で塗布し、乾燥させることによって設ける方法などが挙げられる。コア材と樹脂フィルムを積層し、一体化する方法としては、前記樹脂フィルムを基板または配線板と重ね、ホットロールラミネーターなどを用いて張り合わせる方法が簡便であり、好ましい。金属層を形成する金属としては一般に金属張積層板の用いられる金属をそのまま適用することができ、例えば銅、アルミニウムなどが好ましく用いられる。金属層を設ける方法としてはめっきによる方法や金属箔を積層し、一体化する方法などが挙げられる。金属箔としては、例えば片面に粗化面を有する従来プリント配線板用に使用されている電解銅箔、圧延銅箔、キャリアシート付き極薄銅箔等が好ましく使用できる。また、コア材の片面又は両面に前記絶縁材料付金属箔を積層し、プレスなどにより一体化して金属張積層板とすることもできる。また、コア材に前記樹脂フィルム及び金属

箔を積層し、プレスなどにより一括積層してもよい。プレスは真空または常圧下で、温度80～200℃、圧力0.1～15MPa、時間0.1～120分間の条件で行うことが好ましい。

片面にのみ金属層を有する金属張積層板の絶縁層側の面に、本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を積層し、一体化して、本発明の樹脂組成物が有する特性を付与することができる。金属張積層板としては一般に使用されている片面金属張積層板をそのまま適用でき、例えば絶縁層がフェノール樹脂、エポキシ樹脂又はポリイミド樹脂等を含む樹脂と、紙、アラミド繊維又はガラス繊維などの繊維基材とを用いて形成され、一方の面に銅箔などの金属箔が積層された金属張積層板などが挙げられる。本発明の樹脂組成物からなる樹脂層を設ける方法としては、前記キャリア付き樹脂フィルム又は前記した本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを積層して一体化する方法や、また、本発明の樹脂組成物からなる樹脂ワニスを前記と同様の方法で塗布し、乾燥させることによって設ける方法などが挙げられる。

多層金属張積層板は内層回路板に、前記樹脂ワニスを前記と同様の方法で塗布し、金属箔を積層して前記同様のプレス条件で加熱加圧することにより作製することができる。また、内層回路板に、前記した本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを積層して、さらに金属箔を積層して加熱加圧することにより内層回路板入り多層金属張積層板を作製することができる。また、内層回路板の回路層に前記絶縁材料付金属箔の絶縁層が接するように積層し、加熱加圧することにより、内層回路板入り多層金属張積層板を作製することができる。

内層回路板に形成された内層回路と外層回路が電気的に接続された多層プリント配線板は、前記多層金属積層板に常法に従い、外層回路の形成工程、内層回路と外層回路の導通工程等を施すことにより製造することができる。また、内層回路板に、前記キャリア付き樹脂フィルム又は前記した本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを積層して一体化する方法や、本発明の樹脂組成物からなる樹脂ワニスを前記と同様の方法で塗布し、乾燥させる方法などによって

絶縁層を設け、アディティブ法など、必要箇所に回路を形成する方法によって回路加工し、多層プリント配線板を製造することもできる。

本発明の樹脂組成物からなる樹脂層は硬化物の伸びが大きく、かつ熱膨張係数を低く抑えることが可能であり、半導体チップ等の電子部品を搭載する基板の最外絶縁層に好適に用いることができる。
5

以下、本発明を実験例に基づいて具体的に説明する。

(実験例A)

10 搅拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、テトラメトキシシラン 20 g (全シラン化合物中 10. 4 mol %)、ジメトキシジメチルシラン 60 g (全シラン化合物中 39. 6 mol %)、ジメトキシメチルシラン 67 g (全シラン化合物中 50. 0 mol %) 及び合成溶剤としてメタノール 37 g を配合した溶液に、合成触媒としてマレイン酸 1. 5 g 及び蒸留水 5 0 g を配合して 80°C で 2 時間攪拌した後、アリルグリシジルエーテル 72 g 15 及び塩化白金酸塩 (2 重量% イソプロピルアルコール溶液) 0. 2 g を添加し、更に 4 時間攪拌してエポキシ変性のシリコーン重合体 (A) を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 65 であった (GPC によって標準ポリスチレンの検量線を利用して測定した数平均分子量から換算、以下同じ)。

20

(実験例B)

合成触媒としてマレイン酸に換えてリン酸 1. 2 g を用い、塩化白金酸塩 (2 重量% イソプロピルアルコール溶液) の添加量を 0. 2 g に変えた以外は実験例 A と同様にしてエポキシ変性のシリコーン重合体 (B) を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 13 であった。
25

(実験例C)

アリルグリシジルエーテルに換えてアリルアミン 3.6 g を用いた以外は実験例 A と同様にしてアミン変性のシリコーン重合体 (C) を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 1.8 であった。

5 (実験例 D)

アリルグリシジルエーテルに換えて塩酸アリルアミン 6.0 g を用いた以外は実験例 A と同様にしてアミン変性のシリコーン重合体 (D) を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 1.7 であった。

10 (実験例 E)

テトラメトキシシランを 2.5 g (全シラン化合物中 12.5 mol%) 、ジメトキシジメチルシランを 7.5 g (全シラン化合物中 47.4 mol%) 、ジメトキシメチルシランを 5.6 g (全シラン化合物中 40.1 mol%) 、合成溶剤としてメタノールを 3.7 g 配合した溶液に、合成触媒としてマレイン酸を 1.5 g 、蒸留水を 5.3 g 配合して 80°C で 2 時間攪拌した後、アリルグリシジルエーテルを 6.0 g と塩化白金酸塩 (2 重量% イソプロピルアルコール溶液) を 0.2 g 添加し、更に 4 時間攪拌してエポキシ変性のシリコーン重合体 (E) を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 3.1 であった。

20

(実験例 F)

テトラメトキシシランを 1.0 g (全シラン化合物中 5.2 mol%) 、ジメトキシジメチルシランを 3.0 g (全シラン化合物中 19.9 mol%) 、ジメトキシメチルシランを 10.0 g (全シラン化合物中 74.9 mol%) 、合成溶剤としてメタノールを 3.7 g 配合した溶液に、合成触媒としてマレイン酸を 1.5 g 、蒸留水を 5.3 g 配合して 80°C で 2 時間攪拌した後、アリルグリシジルエーテルを 10.8 g と塩化白金酸塩 (2 重量% イソプロピルアルコール溶

液) を 0. 2 g 添加し、更に 4 時間攪拌してエポキシ変性のシリコーン重合体 (F) を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 19 であった。

5 (実験例 G)

トリメトキシメチルシランを 20 g (全シラン化合物中 11. 4 mol %) 、ジメトキシジメチルシランを 60 g (全シラン化合物中 38. 8 mol %) 、ジメトキシメチルシランを 68 g (全シラン化合物中 49. 8 mol %) 、合成溶剤としてメタノールを 37 g 配合した溶液に、合成触媒としてマレイン酸を 1. 5 g 、蒸留水を 49 g 配合して 80°C で 2 時間攪拌した後、アリルグリシジルエーテルを 74 g と塩化白金酸塩 (2 重量% イソプロピルアルコール溶液) を 0. 2 g 添加し、更に 4 時間攪拌してエポキシ変性のシリコーン重合体 (G) を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 45 であった。

15

(実験例 H)

トリメトキシメチルシランを 80 g (全シラン化合物中 50. 1 mol %) 、ジメトキシメチルシランを 62 g (全シラン化合物中 49. 9 mol %) 、合成溶剤としてメタノールを 37 g 配合した溶液に、合成触媒としてマレイン酸を 1. 4 g 、蒸留水を 53 g 配合して 80°C で 2 時間攪拌した後、アリルグリシジルエーテルを 67 g と塩化白金酸塩 (2 重量% イソプロピルアルコール溶液) を 0. 2 g 添加し、更に 4 時間攪拌してエポキシ変性のシリコーン重合体を合成した。得られたシリコーン重合体 (H) のシロキサン単位の重合度は 31 であった。

25

(実験例 J)

テトラメトキシシランを 20 g (全シラン化合物中 11. 5 mol %) 、ト

リメトキシメチルシランを 6.0 g (全シラン化合物中 38.4 mol %)、ジメトキシメチルシランを 6.1 g (全シラン化合物中 50.1 mol %)、合成溶剤としてメタノールを 3.7 g 配合した溶液に、合成触媒としてマレイン酸を 1.3 g、蒸留水を 5.3 g 配合して 80°C で 2 時間攪拌した後、アリルグリシルエーテルを 6.5 g と塩化白金酸塩 (2 重量% イソプロピルアルコール溶液) を 0.2 g 添加し、更に 4 時間攪拌してエポキシ変性のシリコーン重合体 (J) を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 120 であった。

10 (実験例 K)

テトラメトキシシランを 2.5 g (全シラン化合物中 14.3 mol %)、トリメトキシメチルシランを 7.5 g (全シラン化合物中 48.0 mol %)、ジメトキシメチルシランを 5.1 g (全シラン化合物中 41.9 mol %)、合成溶剤としてメタノールを 3.7 g 配合した溶液に、合成触媒としてマレイン酸を 1.4 g、蒸留水を 5.9 g 配合して 80°C で 2 時間攪拌した後、アリルグリシルエーテルを 5.5 g と塩化白金酸塩 (2 重量% イソプロピルアルコール溶液) を 0.2 g 添加し、更に 4 時間攪拌してエポキシ変性のシリコーン重合体 (K) を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 45 であった。

20

(実験例 I - 1)

攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、実験例 A で合成したシリコーン重合体の固形分 100 重量部に対してシリカ粉末 (商品名: SO-25R, 平均粒径: 0.5 μm, 株式会社アドマテックス製) 450 重量部と希釈溶剤としてメタノールを 202 重量部配合し、80°C で 1 時間攪拌した後、室温まで冷却し、シリコーン重合体の固形分 100 重量部に対してテトラプロモビスフェノール A を 7.8 重量部と 2-エチル-4-メチルイミダゾ

ール 3 重量部を配合し、室温で 1 時間攪拌して無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例 I - 2)

5 実験例 A で合成したシリコーン重合体の固形分 100 重量部に対して、シリカ粉末（商品名：S O - 25 R, 平均粒径：0. 5 μ m, 株式会社アドマテックス製）の配合量を 900 重量部、メタノールの配合量を 250 重量部に変えた以外は実験例 I - 1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

10

(実験例 I - 3)

15 実験例 A で合成したシリコーン重合体の固形分 100 重量部に対して、シリカ粉末（商品名：S O - 25 R, 平均粒径：0. 5 μ m, 株式会社アドマテックス製）の配合量を 1300 重量部、メタノールの配合量を 490 重量部に変えた以外は実験例 I - 1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例 I - 4)

20 実験例 A で合成したシリコーン重合体に換えて実験例 B で合成したシリコーン重合体を用いた以外は実験例 I - 1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例 I - 5)

25 実験例 B で合成したシリコーン重合体の固形分 100 重量部に対して、シリカ粉末（商品名：S O - 25 R, 平均粒径：0. 5 μ m, 株式会社アドマテックス製）の配合量を 900 重量部、メタノールの配合量を 250 重量部に変えた以外は実験例 I - 4 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した

15 (実験例 I - 6)

実験例Bで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対して、シリカ粉末（商品名：S O - 2 5 R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）の配合量を1300重量部、メタノールの配合量を490重量部に変えた以外は実験例I - 4と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

10 (実験例 I - 7)

実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えて実験例Cで合成したシリコーン重合体を用いた以外は実験例I - 1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

15 (実験例 I - 8)

実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えて実験例Dで合成したシリコーン重合体を用いた以外は実験例I - 1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

20 (実験例 I - 9)

実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に換えて実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分50重量部と実験例Bで合成したシリコーン重合体の固形分50重量部の混合物を用いた以外は実験例I - 1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

25

(実験例 I - 10)

実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えて実験例Eで合成したシリコ

ン重合体を使用し、テトラブロモビスフェノールAの配合量をシリコーン重合体の固体分100重量部に対して66重量部に変えた以外は実験例I-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

5 (実験例I-11)

実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えて実験例Fで合成したシリコーン重合体を使用し、テトラブロモビスフェノールAの配合量をシリコーン重合体の固体分100重量部に対して104重量部に変えた以外は実験例I-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

10

(実験例I-12)

実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えて実験例Gで合成したシリコーン重合体を使用し、テトラブロモビスフェノールAの配合量をシリコーン重合体の固体分100重量部に対して79重量部に変えた以外は実験例I-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

15

(実験例I-13)

実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えて実験例Hで合成したシリコーン重合体を使用し、テトラブロモビスフェノールAの配合量をシリコーン重合体の固体分100重量部に対して76重量部に変えた以外は実験例I-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

20

(実験例I-14)

実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えて実験例Jで合成したシリコーン重合体を使用し、テトラブロモビスフェノールAの配合量をシリコーン重合体の固体分100重量部に対して76重量部に変えた以外は実験例I-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

25

(実験例 I - 1 5)

実験例 A で合成したシリコーン重合体に換えて実験例 K で合成したシリコーン重合体を使用し、テトラプロモビスフェノール A の配合量をシリコーン重合体の固形分 100 重量部に対して 63 重量部に変えた以外は実験例 I - 1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例 I - 1 6)

硬化剤としてテトラプロモビスフェノール A に換えてビスフェノール A 33 重量部を用いた以外は実験例 I - 1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例 I - 1 7)

実験例 A で合成したシリコーン重合体の固形分 100 重量部に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製）100 重量部を用い、メタノールの配合量を 219 重量部とした以外は実験例 I - 1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例 I - 1 8)

エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製）100 重量部に対してシリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 μ m、株式会社アドマテックス製）の配合量を 900 重量部、メタノールの配合量を 267 重量部に変えた以外は、実験例 I - 1 7 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

25

(実験例 I - 1 9)

エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製

) に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 105、信越化学株式会社製）を用いた以外は、実験例 I-17 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

5 (実験例 I-20)

エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製）に換えて γ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカ一株式会社製）を用いた以外は、実験例 I-17 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

10

(実験例 I-21)

エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製）に換えて $N-\beta-[N-(ビニルベンジル)アミノエチル]-\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩（商品名：SZ-6032、東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製）を用いた以外は、実験例 I-17 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

15

(実験例 I-22)

20 搅拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、テトラメトキシシランを 8 g、ジメトキシジメチルシランを 32 g、ジメトキシメチルシランを 17 g、合成溶剤としてメタノールを 98 g 配合した溶液に、合成触媒として酢酸を 0.5 g、蒸留水を 16.2 g 配合して 80 °C で 2 時間攪拌した後、アリルグリシジルエーテルを 18.2 g と塩化白金酸塩（2 重量% イソプロピルアルコール溶液）を 0.04 g 添加し、更に 4 時間攪拌してエポキシ変性 25 のシリコーン重合体（L）を合成した。得られたシリコーン重合体のシロキサン単位の重合度は 18 であった。

上記方法で合成したシリコーン重合体の固形分 100 重量部に対してシリカ

粉末（商品名：S O - 2 5 R、株式会社アドマテックス製）4 5 0 重量部と希釈溶剤としてメタノールを2 0 2 重量部配合し、8 0 ℃で1 時間攪拌した後、室温まで冷却し、シリコーン重合体の固形分1 0 0 重量部に対してテトラブロモビスフェノールAを7 8 重量部と2 -エチル -4 -メチルイミダゾール3 重量部を配合し、室温で1 時間攪拌して無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（評価方法 1）

実験例 I - 1 ~ I - 2 2 で得た無機充填剤溶液（樹脂組成物）を離型フィルム上に塗布し、1 7 0 ℃ 2 時間で硬化させることでフィルムを得た。得られたフィルム（試料）の特性を以下に記す種々の方法にて測定した。

得られた試料の熱膨張率は、熱機械分析（TMA：M A C S C I E N C E 社製TMA）により引張モードで測定した。試料の伸びは、幅 10mm×長さ 80mm 厚み 50~100 μ mのフィルムを試料として用いて、引張試験機（島津製作所オートグラフA G - 1 0 0 C）により、測定条件をチャック間距離：60mm、引張速度：5mm/minとして、引張試験で測定した。また、「無機充填剤分散性」は、無機充填剤を主剤で混合する場合に、無機充填剤が攪拌棒やフラスコ壁面への付着が無く、均一に混合される試料を「○」とし、無機充填剤が攪拌棒やフラスコ壁面への付着が有り、不均一に混合される試料を「×」で判断した。各実験例の配合を表1に示し、各配合における樹脂特性についての結果を表2に示す。

表1. 実験例Iの配合 (配合量の単位は重量部)

実験例	シリコン重合体 (又は代用物)	シリカ粉末 [F]	硬化剤	備考
I-1	A	100	450	78
I-2	A	100	900	78
I-3	A	100	1300	78
I-4	B	100	450	78
I-5	B	100	900	78
I-6	B	100	1300	78
I-7	C	100	450	78
I-8	D	100	450	78
I-9	A/B	50/50	450	78
I-10	E	100	450	66
I-11	F	100	450	104
I-12	G	100	450	79
I-13	H	100	450	76
I-14	J	100	450	76
I-15	K	100	450	63
I-16	A	100	450	33
I-17	KF101	100	450	78 比較例
I-18	KF101	100	900	78 比較例
I-19	KF105	100	450	78 比較例
I-20	A-187	100	450	78 比較例
I-21	SZ-6032	100	450	78 比較例
I-22	L	100	450	78 比較例

表2. 実験例Iの特性

実験例	熱膨張率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸び [X] (%)	無機充填剤 分散性	[F x X]	備考
I-1	22	3.1	○	1395	
I-2	15	2.2	○	1980	
I-3	10	1.2	○	1560	
I-4	20	2.5	○	1125	
I-5	13	1.6	○	1440	
I-6	8	1.0	○	1300	
I-7	30	2.2	○	990	
I-8	35	2.0	○	900	
I-9	19	3.2	○	1440	
I-10	25	2.8	○	1260	
I-11	30	2.5	○	1125	
I-12	35	3.5	○	1575	
I-13	25	2.5	○	1125	
I-14	21	2.2	○	990	
I-15	24	2.8	○	1260	
I-16	20	2.6	○	1170	
I-17	60	1.3	○	585	比較例
I-18	—	—	×	—	比較例
I-19	—	—	×	—	比較例
I-20	80	0.3	○	135	比較例
I-21	75	0.5	○	225	比較例
I-22	60	1.6	○	720	比較例

(実験例II-1)

5 搅拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対してシリカ粉末（商品名：S O - 2 5 R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）450重量部と希釈溶剤としてメタノールを202重量部配合し、80°Cで1時間搅拌した後、室温まで冷却し、シリコーン重合体の固形分100重量部に対してテトラブロモビスフェノールAを78重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部および両末端シリル基変性エラストマ（商品名：S A T 2 0 0, 鐘淵化学工業株式会社製）5重量部を配合し、室温で1時間搅拌して無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例II-2)

15 実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対する両末端シリル基変性エラストマ（商品名：S A T 2 0 0, 鐘淵化学工業株式会社製）の配合量を10重量部に変えた以外は、実験例II-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例II-3)

20 実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対する両末端シリル基変性エラストマ（商品名：S A T 2 0 0, 鐘淵化学工業株式会社製）の配合量を15重量部に変えた以外は、実験例II-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例II-4)

25 実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対するシリカ粉末（商品名：S O - 2 5 R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）の配合量を900重量部に、メタノールの配合量を250重量部に変え

た以外は、実験例II-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例II-5）

5 実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対する両末端シリル基変性エラストマ（商品名：SAT200，鐘淵化学工業株式会社製）の配合量を10重量部に変えた以外は、実験例II-4と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

10 （実験例II-6）

実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対する両末端シリル基変性エラストマ（商品名：SAT200，鐘淵化学工業株式会社製）の配合量を15重量部に変えた以外は、実験例II-4と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

15

（実験例II-7）

実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対するシリカ粉末（商品名：SO-25R，平均粒径：0.5 μm，株式会社アドマテックス製）の配合量を1300重量部に、メタノールの配合量を490重量部に変えた以外は、実験例II-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例II-8）

実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対する両末端シリル基変性エラストマ（商品名：SAT200，鐘淵化学工業株式会社製）の配合量を10重量部に変えた以外は、実験例II-7と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例II-9)

実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対する両末端シリル基変性エラストマ（商品名：SAT200, 鐘淵化学工業株式会社製）
5 の配合量を15重量部にえた以外は、実験例II-7と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(評価方法2)

実験例I-1～実験例I-3および実験例II-1～実験例II-9の樹脂組成物
10 を、それぞれ評価方法1と同様にしてフィルムとし、得られたフィルムの熱膨張率、伸びおよび無機充填剤分散性を、評価方法1と同様にして評価した。また、破断応力は幅 10mm×長さ 80mm 厚み 50～100μmのフィルムを試料として用いて、引張試験機（島津製作所オートグラフAG-100C）により、測定条件をチャック間距離：60mm、引張速度：5mm/minとして、引張試験で測
15 定した。実験例IIの配合については表3に、特性について評価した結果を表4に示す。

表3. 実験例 IIの配合 (配合量の単位は重量部)

実験例	シリコーン重合体	両末端 シリル基 変性エラストマ	シリカ 粉末 [F]	硬化剤
II-1	A	100	5	450
II-2	A	100	10	450
II-3	A	100	15	450
II-4	A	100	5	900
II-5	A	100	10	900
II-6	A	100	15	900
II-7	A	100	5	1300
II-8	A	100	10	1300
II-9	A	100	15	1300

表4. 実験例 IIの特性

項目	熱膨張率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸び [X] (%)	破断応力 [Y] (MPa)	無機充填剤 分散性	[FxX]
I -1	22	3.1	18.6	○	1395
I -2	15	2.2	9.5	○	1980
I -3	10	1.2	2.5	○	1560
II -1	25	3.9	23.0	○	1755
II -2	28	4.2	26.0	○	1890
II -3	31	4.6	37.3	○	2070
II -4	17	2.8	12.3	○	2520
II -5	19	3.0	15.1	○	2700
II -6	21	3.3	20.0	○	2970
II -7	13	1.5	3.4	○	1950
II -8	15	1.6	4.1	○	2080
II -9	18	1.8	5.3	○	2340

(実験例III-1)

攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、実験例Aで合
5 成したシリコーン重合体の固形分 95 重量部に対してエポキシ変性シリコーン
オイル（商品名：K F 1 0 1、信越化学株式会社製）5 重量部、シリカ粉末（
商品名：S O - 2 5 R、平均粒径：0. 5 μm 、株式会社アドマテックス製）
900 重量部と希釀溶剤としてメタノールを250 重量部配合し、80 °Cで1
時間攪拌した後、室温まで冷却し、テトラブロモビスフェノールAを78 重量
10 部および2-エチル-4-メチルイミダゾール3 重量部を配合し、室温で1 時
間攪拌して無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例III-2)

配合量を、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分75重量部に対してエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）25重量部、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5μm、
5 株式会社アドマテックス製）900重量部、メタノール250重量部、テトラプロモビスフェノールA78重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部とした以外は実験例III-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

10 (実験例III-3)

配合量を、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分50重量部に対してエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）50重量部、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5μm、
15 株式会社アドマテックス製）900重量部、メタノール250重量部、テトラプロモビスフェノールA78重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部とした以外は実験例III-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例III-4)

20 配合量を、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分25重量部に対してエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）75重量部、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5μm、
15 株式会社アドマテックス製）900重量部、メタノール250重量部、テトラプロモビスフェノールA78重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部とした以外は実験例III-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例III-5)

配合量を、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分5重量部に対してエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）9.5重量部、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5μm、株式会社アドマテックス製）900重量部、メタノール250重量部、テトラブロモビスフェノールA78重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部とした以外は実験例III-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

10 (実験例III-6)

配合量を、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分1重量部に対してエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）9.9重量部、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5μm、株式会社アドマテックス製）900重量部、メタノール250重量部、テトラブロモビスフェノールA78重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部とした以外は実験例III-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例III-7)

20 搅拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコ中の、ジメトキシジメチルシラン20g、テトラメトキシシラン25g及びメタノール105gを配合した溶液に、酢酸0.60g及び蒸留水17.8gを添加し、50℃で8時間搅拌して非樹脂硬化性シリコーン重合体を合成した。

こうして得られた非樹脂硬化性シリコーン重合体を実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えて用いた以外は実験例III-6と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例III-8)

非樹脂硬化性シリコーン重合体に換えてヤーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカ一株式会社製）を用いた以外は実験例III-7と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

5

(実験例III-9)

10 搅拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）100重量部、シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 μm、株式会社アドマテックス製）900重量部と希釈溶剤としてメタノールを250重量部配合し、80℃で1時間搅拌した後、室温まで冷却し、テトラプロモビスフェノールAを78重量部および2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部を配合し、室温で1時間搅拌して無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

15

(実験例III-10)

エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：X22-2000、信越化学株式会社製）を用いた以外は実験例III-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

20

(実験例III-11)

エポキシ変性シリコーンオイル（（商品名：KF101、信越化学株式会社製）に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：X22-2000、信越化学株式会社製）を用いた以外は実験例III-2と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例III-12)

エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製）に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：X 22-2000、信越化学株式会社製）を用いた以外は実験例III-3と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

5

（実験例III-13）

エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製）に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：X 22-2000、信越化学株式会社製）を用いた以外は実験例III-4と同様にして無機充填剤溶液

10 （樹脂組成物）を作製した。

（実験例III-14）

エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製）に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：X 22-2000、信越

15 化学株式会社製）を用いた以外は実験例III-5と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例III-15）

エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製）に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：X 22-2000、信越

20 化学株式会社製）を用いた以外は実験例III-6と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例III-16）

25 エポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF 101、信越化学株式会社製）に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：X 22-2000、信越

化学株式会社製）を用いた以外は実験例III-7と同様にして無機充填剤溶液

(樹脂組成物) を作製した。

(実験例III-17)

5 エポキシ変性シリコーンオイル(商品名: KF101、信越化学株式会社製)に換えてエポキシ変性シリコーンオイル(商品名: X22-2000、信越化学株式会社製)を用いた以外は実験例III-8と同様にして無機充填剤溶液(樹脂組成物)を作製した。

(実験例III-18)

10 エポキシ変性シリコーンオイル(商品名: KF101、信越化学株式会社製)に換えてエポキシ変性シリコーンオイル(商品名: X22-2000、信越化学株式会社製)を用いた以外は実験例III-9と同様にして無機充填剤溶液(樹脂組成物)を作製した。

15 (評価方法3)

実験例III-1～実験例III-18の樹脂組成物を、それぞれ評価方法1と同様にしてフィルムとし、得られたフィルムの熱膨張率、伸び、無機充填剤分散性および破断応力を、評価方法2と同様にして評価した。実験例IIIの配合については表5に、特性について得られた評価結果を表6に示す。

20

表5. 実験例 IIIの配合

(配合量の単位は重量)

実験例	シリコン 重合体	エボキシ変性 シリコンオイル		シリカ 粉末 [F]	硬化剤	備考
III-1	A	95	KF101	5	900	78
III-2	A	75	KF101	25	900	78
III-3	A	50	KF101	50	900	78
III-4	A	25	KF101	75	900	78
III-5	A	5	KF101	95	900	78
III-6	A	1	KF101	99	900	78
III-7	M	1	KF101	99	900	78
III-8	N	1	KF101	99	900	78 比較例
III-9	-	0	KF101	100	900	78 比較例
III-10	A	95	X22-2000	5	900	78
III-11	A	75	X22-2000	25	900	78
III-12	A	50	X22-2000	50	900	78
III-13	A	25	X22-2000	75	900	78
III-14	A	5	X22-2000	95	900	78
III-15	A	1	X22-2000	99	900	78
III-16	M	1	X22-2000	99	900	78
III-17	N	1	X22-2000	99	900	78 比較例
III-18	-	0	X22-2000	100	900	78 比較例

M : 非樹脂硬化性シリコーン重合体

N : γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

表6. 実験例 IIIの特性

実験例	熱膨張率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸び [X] (%)	破断応力 (MPa)	無機充填剤 分散性	[FxX] ($\times 10^3$)	備考
I -2	15	2.2	9.5	○	1980	
III-1	18	2.5	9.6	○	2250	
III-2	25	2.8	9.8	○	2520	
III-3	30	3.2	11.8	○	2880	
III-4	38	3.7	12.7	○	3330	
III-5	43	4.2	14.7	○	3780	
III-6	45	3.5	14.4	○	3150	
III-7	49	2.0	9.0	○	1800	
III-8	-	-	-	×	-	比較例
III-9	-	-	-	×	-	比較例
III-10	17	2.3	9.6	○	2070	
III-11	20	2.6	10.8	○	2340	
III-12	24	2.8	11.3	○	2520	
III-13	27	3.0	11.9	○	2700	
III-14	29	3.5	12.3	○	3150	
III-15	30	3.0	11.8	○	2700	
III-16	35	1.7	8.5	○	1530	
III-17	-	-	-	×	-	比較例
III-18	-	-	-	×	-	比較例

(実験例IV-1)

攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、実験例Aで合

成したシリコーン重合体の固形分 100 重量部に対してシリカ粉末（商品名：SO-25R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）450 重量部と希釈溶剤としてメタノールを 202 重量部配合し、80°Cで1時間攪拌した後、室温まで冷却し、シリコーン重合体の固形分 100 重量部に対してテトラブロモピスフェノールAを 78 重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール 3 重量部およびm-フェニレンジアミン 1 重量部を配合し、室温で1時間攪拌して無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例IV-2）

10 m-フェニレンジアミンの配合量をシリコーン重合体の固形分 100 重量部に対して 2 重量部に変更した以外は実験例IV-1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例IV-3）

15 m-フェニレンジアミンに換えて 4, 4'-ジアミノベンズアニリド 1 重量部を用いた以外は実験例IV-1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例IV-4）

20 m-フェニレンジアミンに換えて 3-アミノ-1-プロパノール 1 重量部を用いた以外は実験例IV-1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例IV-5）

25 m-フェニレンジアミンに換えてジシアンジアミド 1 重量部を用いた以外は実験例IV-1 と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例IV-6)

m-フェニレンジアミンに換えて4-アミノフェノール1重量部を用いた以外は実験例IV-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

5 (実験例IV-7)

m-フェニレンジアミンに換えて4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル1重量部を用いた以外は実験例IV-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

10 (実験例IV-8)

実験例Aで合成したシリコーン重合体の固体分100重量部に対して、シリカ粉末（商品名：SO-25R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）の配合量を900重量部、メタノールの配合量を250重量部に変えた以外は実験例IV-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した

15 。

(実験例IV-9)

m-フェニレンジアミンに換えて4, 4'-ジアミノベンズアニリド1重量部を用いた以外は実験例IV-8と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例IV-10)

m-フェニレンジアミンに換えて3-アミノ-1-プロパノール1重量部を用いた以外は実験例IV-8と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例IV-11)

m-フェニレンジアミンに換えてジシアンジアミド 1 重量部を用いた以外は実験例IV-8と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例IV-12)

5 m-フェニレンジアミンに換えて4-アミノフェノール 1 重量部を用いた以外は実験例IV-8と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例IV-13)

10 m-フェニレンジアミンに換えて4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル 1 重量部を用いた以外は実験例IV-8と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例IV-14)

15 実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分 100 重量部に対して、シリカ粉末（商品名：SO-25R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）の配合量を 1300 重量部、メタノールの配合量を 250 重量部に変えた以外は実験例IV-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

20 (実験例IV-15)

m-フェニレンジアミンに換えて4, 4'-ジアミノベンズアニリド 1 重量部を用いた以外は実験例IV-14と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

25 (実験例IV-16)

m-フェニレンジアミンに換えて3-アミノ-1-プロパノール 1 重量部を用いた以外は実験例IV-14と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作

製した。

(実験例IV-17)

5 m-フェニレンジアミンに換えてジシアンジアミド1重量部を用いた以外は実験例IV-14と同様にして無機充填剤溶液(樹脂組成物)を作製した。

(実験例IV-18)

10 m-フェニレンジアミンに換えて4-アミノフェノール1重量部を用いた以外は実験例IV-14と同様にして無機充填剤溶液(樹脂組成物)を作製した。

(実験例IV-19)

15 m-フェニレンジアミンに換えて4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル1重量部を用いた以外は実験例IV-14と同様にして無機充填剤溶液(樹脂組成物)を作製した。

(評価方法4)

実験例I-1～実験例I-3および実験例IV-1～実験例IV-18の樹脂組成物を、それぞれ評価方法1と同様にしてフィルムとし、得られたフィルムの熱膨張率、伸びおよび無機充填剤分散性を、評価方法1と同様にして評価した。

20 ピール強度は、無機充填剤溶液(樹脂組成物)を18μmの銅箔上に塗布し、これを積層板に温度175℃、圧力2.45MPaで熱圧着して、エッティングにより10mm幅のラインを形成したものを試料として、90°方向の銅の引き剥がし強さをオートグラフ(島津製作所オートグラフAG-100C)を用いてヘッドスピード50mm/minで測定した。実験例IVの配合について表25 7に示し、特性についての評価結果を表8に示す。

表7. 実験例 IVの配合 (配合量の単位は重量部)

実験例	シリコン重合体	アミン化合物		シリカ粉末 [F]	硬化剤
		化 合 物	配合 量		
IV-1	A	100	a	1	450
IV-2	A	100	a	2	450
IV-3	A	100	b	1	450
IV-4	A	100	c	1	450
IV-5	A	100	d	1	450
IV-6	A	100	e	1	450
IV-7	A	100	f	1	450
IV-8	A	100	a	1	900
IV-9	A	100	b	1	900
IV-10	A	100	c	1	900
IV-11	A	100	d	1	900
IV-12	A	100	e	1	900
IV-13	A	100	f	1	900
IV-14	A	100	a	1	1300
IV-15	A	100	b	1	1300
IV-16	A	100	c	1	1300
IV-17	A	100	d	1	1300
IV-18	A	100	e	1	1300
IV-19	A	100	f	1	1300

アミン化合物

a : m-フェニレンジアミン, b : 4, 4'-ジアミノベンズアニリド

c : 3-アミノ-1-プロパノール, d : ジシアンジアミド

e : 4-アミノフェノール, f : 4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル

表8. 実験例 IVの特性

実験例	熱膨張率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸び [X] (%)	ピール強度 [Z] (kN/m)	無機充填剤 分散性	[F x X] ▷800)
I-1	22	3.1	0.73	○	1395
I-2	15	2.2	0.50	○	1980
I-3	10	1.2	0.25	○	1560
IV-1	22	2.9	0.85	○	1305
IV-2	20	2.7	0.89	○	1170
IV-3	22	2.9	0.85	○	1305
IV-4	23	3.1	0.84	○	1395
IV-5	23	3.1	0.84	○	1395
IV-6	22	3.0	0.83	○	1350
IV-7	22	3.0	0.79	○	1350
IV-8	15	2.1	0.58	○	1890
IV-9	15	2.1	0.58	○	1890
IV-10	16	2.2	0.57	○	1980
IV-11	16	2.2	0.57	○	1980
IV-12	15	2.1	0.56	○	1890
IV-13	15	2.1	0.54	○	1890
IV-14	10	1.1	0.30	○	1430
IV-15	10	1.1	0.30	○	1430
IV-16	11	1.2	0.29	○	1560
IV-17	11	1.2	0.29	○	1560
IV-18	10	1.1	0.28	○	1430
IV-19	10	1.1	0.28	○	1430

(実験例V-1)

攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分100重量部に対してシリカ粉末（商品名：SO-25R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）900重量部と希釀溶剤としてメタノールを250重量部配合し、80°Cで1時間攪拌した後、室温まで冷却し、シリコーン重合体の固形分100重量部に対してテトラブロモビスフェノールAを78重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部、両末端シリル基変性エラストマ（商品名：SAT200, 鐘淵化学工業株式会社製）5重量部およびm-フェニレンジアミン1重量部を配合し、室温で1時間攪拌して無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例V-2)

攪拌装置、コンデンサ及び温度計を備えたガラスフラスコに、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分95重量部に対してエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）5重量部、シリカ粉末（商品名：SO-25R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）900重量部と希釀溶剤としてメタノールを250重量部配合し、80°Cで1時間攪拌した後、室温まで冷却し、テトラブロモビスフェノールAを78重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部、両末端シリル基変性エラストマ（商品名：SAT200, 鐘淵化学工業株式会社製）5重量部およびm-フェニレンジアミン1重量部を配合し、室温で1時間攪拌して無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例V-3)

配合量を、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分5重量部に対してエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）95重量部、シリカ粉末（商品名：SO-25R, 平均粒径：0.5 μm, 株

式会社アドマテックス製) 900重量部、メタノール250重量部、テトラブロモピスフェノールA 78重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部、両末端シリル基変性エラストマ(商品名: SAT 200, 鐘淵化学工業株式会社製) 5重量部およびm-フェニレンジアミン1重量部とした以外は実

5 験例V-2と同様にして無機充填剤溶液(樹脂組成物)を作製した。

(実験例V-4)

配合量を、実験例Aで合成したシリコーン重合体の固形分1重量部に対してエポキシ変性シリコーンオイル(商品名: KF 1.0 1、信越化学株式会社製) 10 99重量部、シリカ粉末(商品名: SO-25R, 平均粒径: 0.5 μm, 株式会社アドマテックス製) 900重量部、メタノール250重量部、テトラブロモピスフェノールA 78重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール3重量部、両末端シリル基変性エラストマ(商品名: SAT 200, 鐘淵化学工業株式会社製) 5重量部およびm-フェニレンジアミン1重量部とした以外は実

15 験例V-2と同様にして無機充填剤溶液(樹脂組成物)を作製した。

(実験例V-5)

攪拌装置、コンデンサー及び温度計を備えたガラスフラスコ中の、ジメトキシジメチルシラン20g、テトラメトキシシラン25g及びメタノール105gを配合した溶液に、酢酸0.60g及び蒸留水17.8gを添加し、50°Cで8時間攪拌して非樹脂硬化性シリコーン重合体を合成した。

こうして得られた非樹脂硬化性シリコーン重合体を実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えて用いた以外は実験例V-4と同様にして無機充填剤溶液(樹脂組成物)を作製した。

25

(実験例V-6)

非樹脂硬化性シリコーン重合体に換えてヤーグリシドキシプロピルトリメト

キシシラン（商品名：A-187、日本ユニカ一株式会社製）を用いた以外は実験例V-4と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例V-7）

5 実験例Aで合成したシリコーン重合体に換えてエポキシ変性シリコーンオイル（商品名：KF101、信越化学株式会社製）100重量部を用いた以外は実験例V-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例V-8）

10 シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 μm、株式会社アドマテックス製）の配合量900重量部を1300重量部に変えた以外は実験例V-1と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例V-9）

15 シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 μm、株式会社アドマテックス製）の配合量900重量部を1300重量部に変えた以外は実験例V-2と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例V-10）

20 シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 μm、株式会社アドマテックス製）の配合量900重量部を1300重量部に変えた以外は実験例V-3と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

（実験例V-11）

25 シリカ粉末（商品名：SO-25R、平均粒径：0.5 μm、株式会社アドマテックス製）の配合量900重量部を1300重量部に変えた以外は実験例V-4と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例V-12)

シリカ粉末（商品名：SO-25R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）の配合量900重量部を1300重量部に変えた以外は実験例
5 V-5と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例V-13)

シリカ粉末（商品名：SO-25R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）の配合量900重量部を1300重量部に変えた以外は実験例
10 V-6と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(実験例V-14)

シリカ粉末（商品名：SO-25R, 平均粒径：0.5 μm, 株式会社アドマテックス製）の配合量900重量部を1300重量部に変えた以外は実験例
15 V-7と同様にして無機充填剤溶液（樹脂組成物）を作製した。

(評価方法5)

実験例V-1～実験例V-14の樹脂組成物を、それぞれ評価方法1と同様にしてフィルムとし、得られたフィルムの熱膨張率、伸び、無機充填剤分散性
20 および破断応力を評価方法2と同様にして評価した。また、ピール強度は評価方法4と同様にして評価した。実験例Vの配合については表9に、特性を評価した結果については表10に示す。

表9. 実験例 Vの配合 (配合量の単位は重量部)

実験 例	シリコーン 重合体	エポキシ変性 シリコーンオイル	シリル基 変性 エラストマ	m-フェニレ ン	シリカ粉 ジアミン	シリカ粉 末 [F]	テトラブロモ ビスフェノー ルA
V-1	A 100	- 0	5	1	900	78	
V-2	A 95	KF101 5	5	1	900	78	
V-3	A 5	KF101 95	5	1	900	78	
V-4	A 1	KF101 99	5	1	900	78	
V-5	M 1	KF101 99	5	1	900	78	
V-6	N 1	KF101 99	5	1	900	78	
V-7	- 0	KF101 100	5	1	900	78	
V-8	A 100	- 0	5	1	1300	78	
V-9	A 95	KF101 5	5	1	1300	78	
V-10	A 5	KF101 95	5	1	1300	78	
V-11	A 1	KF101 99	5	1	1300	78	
V-12	M 1	KF101 99	5	1	1300	78	
V-13	N 1	KF101 99	5	1	1300	78	
V-14	- 0	KF101 100	5	1	1300	78	

M: 非樹脂硬化性シリコーン重合体

N: ギアグリシドキシプロピルトリメトキシシラン

両末端シリル基変性エラストマ: SAT200(鐘淵化学工業株式会社製商品名)

シリカ粉末: SO-25R

表10. 実験例 Vの特性

実験例	熱膨張率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸び [%] [X]	破断 応力 (MPa)	ピール 強度 (kN/m)	無機 充填剤 分散性	[FxX] (>800)	備考
V-1	22	3.1	18.6	0.60	○	2790	
V-2	25	3.4	18.7	0.62	○	3060	
V-3	48	5.1	23.7	0.65	○	4590	
V-4	49	4.4	23.4	0.67	○	3960	
V-5	49	2.9	18.0	0.65	○	2610	
V-6	-	-	-	-	×	-	比較例
V-7	-	-	-	-	×	-	比較例
V-8	13	1.5	3.4	0.32	○	1980	
V-9	14	1.6	3.6	0.34	○	2080	
V-10	18	2.7	5.0	0.37	○	3510	
V-11	19	2.5	4.8	0.40	○	3250	
V-12	20	1.5	3.2	0.37	○	1950	
V-13	-	-	-	-	×	-	比較例
V-14	-	-	-	-	×	-	比較例

以上の結果より本発明では、無機充填剤の分散性を損なうことなく組成物に多量の無機充填剤を充填でき、熱膨張係数を小さくすることが可能である。
また、無機充填剤の高充填にもかかわらず伸びの値が大きく、これによって低応力性も実現されている。さらには、実験例II-1～実験例II-9、実験例III-1～実験例III-18および実験例V-1～実験例V-14に示したように、本発明の樹脂組成物は、その硬化後の熱膨張係数が小さく、かつ十分な破断応力を持つことによって取り扱い性にも優れており、両末端シリル基変性エラ

ストマやエポキシ変性シリコーンオイルを併用することによって、さらに伸びの値や破断応力を大きくさせることができる。また、実験例IV-1～IV-19および実験例V-1～実験例V-14に示したように、接着性補強剤を加えることで、金属箔との接着性を高めることができる。

5 上記実験例の樹脂組成物をそれぞれ厚さ $18 \mu\text{m}$ の電解銅箔の粗化面にナイフコーナーで乾燥後の絶縁樹脂の厚さが $50 \mu\text{m}$ になるよう塗布し、 140°C で 3 分間乾燥して半硬化状態の絶縁材料付金属箔を得た。この絶縁材料付金属箔を、絶縁樹脂側を重ね合わせ、プレスを用いて 170°C 、 2 MPa 、1 時間、加熱加圧し、両面金属箔付絶縁フィルムとした。

10 また、上記実験例の樹脂組成物を厚さ $75 \mu\text{m}$ の離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、 140°C で 3 分間加熱乾燥して膜厚が $80 \mu\text{m}$ の塗膜とし、半硬化状態の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをガラスクロスーエポキシ樹脂プリプレグ（日立化成工業（株）製商品名：G E-67N、厚み 0.1 mm 、大きさ $500 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$ ）の両面に積層し、さらに電解銅箔を積層して、 170°C 、 2 MPa 、1 時間の条件で加熱加圧成形し、金属張積層板とした。

15 また、厚さ 0.2 mm で銅箔厚さ $18 \mu\text{m}$ の両面銅張積層板（MCL-E-67：日立化成工業（株）製商品名）にエッティングにより回路加工を施してなるコア材の両面に、先に作製した絶縁材料付金属箔を、絶縁材が内層回路板に接するように積層し、 170°C 、90 分間、 2 MPa の条件で熱圧成形し、多層金属張積層板を作製した。

また、前記多層金属張積層板にエッティングにより回路加工を施し、多層プリント配線板とした。

20 得られた両面金属箔付絶縁フィルム、金属張積層板、多層金属張積層板及び多層プリント配線板について、難燃性、耐熱性を評価した。難燃性は全面エッティングしたサンプルを用いて、UL 94 規格の垂直試験により評価した。耐熱性は $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ に切断した試験片を用いて、 260°C 及び 288°C の溶

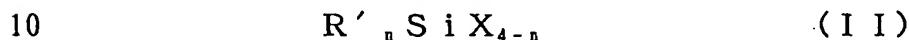
融はんだに20秒間浸漬させ、ミーズリングやフクレの有無について評価した。本発明による両面金属箔付絶縁フィルム、多層金属張積層板及び金属張積層板は難燃性、耐熱性ともに良好であった。

前述したところが、この発明の好ましい実施態様であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

請求の範囲



(一般式 (I) 中 X は、加水分解、重縮合可能な基であり、例えば、塩素、臭素等のハロゲン又は-OR を示し、ここで、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキルカルボニル基を示す。R' は、非反応性の基であり、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基等のアリール基を示す。k は 1 又は 2、m は 0 又は 1、m + k は 1 又は 2 を意味する)
で表されるシラン化合物 35 ~ 100 モル%、及び



(一般式 (II) 中 X は、加水分解、重縮合可能な基であり、例えば、塩素、臭素等のハロゲン又は-OR を示し、ここで、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキルカルボニル基を示す。R' は、非反応性の基であり、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基等のアリール基を示す。n は 0 ~ 2 の整数を意味する。)

で表されるシラン化合物 65 ~ 0 モル% を加水分解・重縮合反応をさせ、次いでヒドロシリル化反応剤とのヒドロシリル化反応をさせることを特徴とするシリコーン重合体の製造法。

2. 一般式 (I) において $m + k$ が 1 であるシラン化合物又は一般式 (II) において n が 1 以下であるシラン化合物の合計量が全シラン化合物に対して 3 ~ 100 モル% であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコーン重合体の製造方法。

3. ヒドロシリル化反応剤が二重結合及びこれ以外の官能基を有する化合物である請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載のシリコーン重合体の製造法。

25 4. ヒドロシリル化反応剤の二重結合以外の官能基がエポキシ基又はアミノ基である請求項 3 記載のシリコーン重合体の製造法。

5. 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法により製造されるシリコーン重合体。
6. 請求項 5 記載のシリコーン重合体、このシリコーン重合体の樹脂硬化性官能基に対して 0. 2 ~ 1. 5 当量の硬化剤及びこのシリコーン重合体 100 重量部に対して無機充填剤 100 ~ 2000 重量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。
7. さらに両末端シリル基変性エラストマを該シリコーン重合体 100 重量部に対して 0. 1 ~ 30 重量部含有することを特徴とする請求項 6 に記載の熱硬化性樹脂組成物。
8. さらに反応性基を複数持つアミン化合物を該シリコーン重合体 100 重量部に対して 0. 01 ~ 9 重量部含有することを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。
9. 請求項 5 記載のシリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルとを (前者) / (後者) = 100 / 0 ~ 0. 1 / 99. 9 (重量比) の割合で含み、シリコーン重合体及びエポキシ変性シリコーンオイルに含まれる樹脂硬化性官能基に対して 0. 2 ~ 1. 5 当量の硬化剤を含み、かつ請求項 5 記載のシリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの合計 100 重量部中に対して無機充填剤 100 ~ 2000 重量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。
10. 非樹脂硬化性シリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルとを (前者) / (後者) = 100 / 0 ~ 0. 1 / 99. 9 (重量比) の割合で含み、エポキシ変性シリコーンオイルに含まれるエポキシ基に対して 0. 2 ~ 1. 5 当量の硬化剤を含み、かつ非樹脂硬化性シリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの合計 100 重量部中に対して無機充填剤 100 ~ 2000 重量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。
11. さらに両末端シリル基変性エラストマを請求項 5 記載のシリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの合計 100 重量部中に対して 0. 1 ~

30 重量部含有することを特徴とする請求項9又は請求項10のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

12. さらに反応性基を複数持つアミン化合物を請求項5記載のシリコーン重合体とエポキシ変性シリコーンオイルの合計100重量部中に対して0.0

5 1～9重量部含有することを特徴とする請求項9～請求項11のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

13. 硬化剤にアミン化合物を含み、樹脂硬化性官能基に対して硬化剤が過剰に配合されてなることを特徴とする請求項9～請求項12に記載の熱硬化性樹脂組成物。

10 14. 硬化剤にフェノール系硬化剤を含むことを特徴とする請求項9～請求項13のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

15. 硬化剤にフェノール系硬化剤及びアミン化合物を含むことを特徴とする請求項9～請求項14のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

16. 硬化後の熱膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

17. 硬化後の熱膨張係数が $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

18. 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下でかつ硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

20 19. 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ硬化後の破断応力が2 MPa以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

20. 硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする請求項19に記載の熱硬化性樹脂組成物。

21. 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、かつ導体層を設けた硬化後の導体層とのピール強度が0.5 kN/m以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

22. 硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする請

求項 2 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

23. 硬化後の破断応力が 2 MPa 以上であることを特徴とする請求項 2 1 又は請求項 2 2 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

24. 無機充填剤を含有してなる請求項 1 6 ~ 2 3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

25. 請求項 5 記載の熱硬化性樹脂、硬化剤および無機充填剤を必須成分として含み、熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量が 100 重量部以上であることを特徴とする請求項 2 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

26. 热硬化性樹脂の樹脂硬化性官能基に対して 0.2 ~ 1.5 当量の硬化剤を含有することを特徴とする請求項 2 4 又は請求項 2 5 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

27. 热硬化性樹脂 100 重量部に対して無機充填剤 100 ~ 2000 重量部を含有することを特徴とする請求項 2 4 ~ 2 6 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

28. 热硬化性樹脂として請求項 5 記載のシリコーン重合体を含有することを特徴とする請求項 2 4 ~ 請求項 2 7 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

29. 热硬化性樹脂、硬化剤および無機充填剤を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物において、熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量が 100 重量部以上であり、かつ硬化後の引張試験での伸びが 1.0 % 以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

30. 热硬化性樹脂、硬化剤および無機充填剤を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物において、熱硬化性樹脂 100 重量部に対する無機充填剤の配合量が 100 重量部以上であり、かつ硬化後の破断応力が 2 MPa 以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

31. 硬化後の引張試験での伸びが 1.0 % 以上であることを特徴とする請求項 3 0 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

32. 両末端シリル基変性エラストマを含有することを特徴とする請求項30または請求項31のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

33. 熱硬化性樹脂として請求項5記載のシリコーン重合体及びエポキシ変性シリコーンオイルを含有することを特徴とする請求項30～32のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

34. 熱硬化性樹脂としてエポキシ変性シリコーンオイルと非樹脂硬化性シリコーン重合体との混合物を含有することを特徴とする請求項30～33のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

35. エポキシ変性シリコーンオイルと非樹脂硬化性シリコーン重合体との混合物100重量部中に非樹脂硬化性シリコーン重合体を0.1～10重量部含むことを特徴とする請求項30～34のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

36. 熱硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が100重量部以上であり、硬化後の導体層とのピール強度が0.25 kN/m以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

37. 熱硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が100重量部以上であり、かつ硬化後の導体層とのピール強度が0.5 kN/m以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

38. 硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする請求項36又は請求項37のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

39. 硬化後の破断応力が2 MPa以上であることを特徴とする請求項36～請求項38のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

40. 反応性基を複数持つアミン化合物を含有することを特徴とする請求項36～請求項39のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

41. 熱硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量が800重量部以上であることを特徴とする請求項29～請求項40のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

42. 樹脂硬化性官能基に対して0.2～1.5当量の硬化剤含有することを特徴とする請求項41に記載の熱硬化性樹脂組成物。

43. 熱硬化性樹脂として請求項5記載のシリコーン重合体を含有することを特徴とする請求項41又は請求項42のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

44. 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項41～43のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

45. 熱硬化性樹脂、硬化剤および無機充填剤を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物において、熱硬化性樹脂100重量部に対する無機充填剤の配合量を

10 F(重量部)とし、該組成物の硬化後の引張試験における伸びをX(%)とすると、 $F \times X > 800$ であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

46. 硬化後の熱膨張係数が $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項45に記載の熱硬化性樹脂組成物。

47. 硬化後の引張試験での伸びが1.0%以上であることを特徴とする請求項45又は請求項46のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

48. 硬化剤を熱硬化性樹脂の樹脂硬化性官能基に対して0.2～1.5当量含有することを特徴とする請求項45～請求項47のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

49. 熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填剤100～2000重量部を含有することを特徴とする請求項45～請求項48に記載の熱硬化性樹脂組成物。

50. 熱硬化性樹脂として請求項5記載のシリコーン重合体を含有することを特徴とする請求項45～請求項49のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

。

51. 請求項6～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて作製される樹脂フィルム。

52. 請求項6～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる層を

金属箔の一方の面に設けてなることを特徴とする絶縁材料付金属箔。

53. 請求項6～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる層の両面に銅箔が積層されてなる両面金属箔付絶縁フィルム。

54. 請求項52に記載の絶縁材料付金属箔2枚を熱硬化性樹脂組成物からなる層が接するように積層し、一体化してなることを特徴とする両面金属箔付絶縁フィルム。

55. コア材の片面もしくは両面に絶縁樹脂層が設けられ、該絶縁樹脂層に金属層が積層されている金属張積層板において、絶縁樹脂層として請求項6～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層を用いたことを特徴とする金属張積層板。

56. 金属層として銅を用いたことを特徴とする請求項55に記載の金属張積層板。

57. 内層回路板の回路上に請求項6～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層が設けられ、該樹脂層上に金属層が設けられてなる多層金属張積層板。

58. 金属層として銅を用いたことを特徴とする請求項57に記載の多層金属張積層板。

59. 内層回路板の回路上に請求項6～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層が設けられ、該樹脂層上に回路パターンが形成されてなる多層プリント配線板。

60. 請求項6～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物の、樹脂フィルムとしての使用法。

61. 請求項6～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物の、該熱硬化性樹脂組成物からなる層を金属箔の一方の面に設けてなる絶縁材料付金属箔としての使用法。

62. 請求項6～50のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物の、該熱硬化性樹脂組成物からなる層の両面に銅箔が積層されてなる両面金属箔付絶縁フィ

ルムとしての使用法。

6 3. 請求項 6 ～ 5 0 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物の、コア材の片面もしくは両面に該熱硬化性樹脂組成物からなる絶縁樹脂層が設けられ、該絶縁樹脂層に金属層が積層されている金属張積層板としての使用法。

5 6 4. 請求項 6 ～ 5 0 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物の、内層回路板の回路上に該熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層が設けられ、該樹脂層上に金属層が設けられてなる多層金属張積層板としての使用法。

6 5. 請求項 6 ～ 5 0 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物の、内層回路板の回路上に該熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層が設けられ、該樹脂層上に回路パターンが形成されてなる多層プリント配線板としての使用法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

CT/JP01/02660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08G 77/12, C08L 83/05, B32B 15/08, C08G 77/38, C08L101/00,
B32B 27/00, C08J 5/18, H05K 3/46,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08G 77/00-77/62, C08L 1/00-101/16,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 9-201529, A (Toagosei Co., Ltd.), 05 August, 1997 (05.08.97), Claims 1 to 3; Par. No. [0063] (Family: none)	1-2, 5 3-4, 6-65
X A	JP, 9-142825, A (Toagosei Co., Ltd.), 03 June, 1997 (03.06.97), Claims 1 to 2; Par. No. [0040], & DE, 19638998, A1 & US, 5985229, A	1-2, 5 3-4, 6-65
X A	JP, 9-202612, A (Toagosei Co., Ltd.), 05 August, 1997 (05.08.97), Claims 1 to 4; Par. No. [0042], & DE, 19638998, A1 & US, 5985229, A	1-2, 5 3-4, 6-65
X A	JP, 8-311159, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 26 November, 1996 (26.11.96), tables 1 to 2 (Family: none)	16-17, 24, 26-27 1-15, 18-23, 25, 28-65

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"%" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 July, 2001 (05.07.01)Date of mailing of the international search report
17 July, 2001 (17.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02660

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 11-335527, A (Hitachi, Ltd.), 07 December, 1999 (07.12.99), tables 1 to 4 (Family: none)	16-17, 21, 24, 26-27, 36-37, 41-42, 44 1-15, 18-20, 22-23, 25, 28-35, 38-40, 43, 45-65
X A	JP, 6-21593, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 January, 1994 (28.01.94), working example 1; table 5 & EP, 566043, A2 & US, 5449480, A	36-37, 41-42 1-35, 38-40, 43-65

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02660

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet.)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Claims 1-9, claim 25, claim 28, claim 33, claim 43, and claims 50-65 relate to: a process for producing a silicone polymer from a certain kind of starting silane compound (claims 1-4); a silicone polymer obtained by the process (claim 5); a thermosetting resin composition containing the silicone polymer as one of the components (claims 6-8, claim 9, claim 25, claim 28, claim 33, claim 43, and claim 50); a film, metal foil with an insulating material, insulating film with a metal foil on each side, metal-clad laminate, multilayered metal-clad laminate, or multilayered printed circuit board each obtained through the molding of the thermosetting resin composition (claims 51-59); or uses of these (claims 60-65). They are considered to comply with the requirement of unity of invention <first group>.

However, the thermosetting resin compositions of claim 10 and of claims 11-15, in which claim 10 is cited, relate to compositions containing as one of the components a silicone polymer other than that silicone polymer <second group>;

the thermosetting resin compositions of claims 16-24 and of claims 26-27, in which claim 24 is cited, relate to compositions which are characterized by the coefficient of thermal expansion after curing and in which the resin ingredient is not specified at all <third group>;

the thermosetting resin compositions of claim 29 and of claims 41-42 and 44, in which claim 29 is cited, relate to compositions which are characterized by elongation in a tensile test after curing and in which the resin ingredient is not specified at all <fourth group>;

the thermosetting resin compositions of claims 30-32 and of claims 34-35, in which claims 30-32 are cited, relate to compositions which are characterized by stress at rapture after curing and in which the resin ingredient is not specified at all or a silicone polymer other than that silicone polymer is contained as one of the components <fifth group>;

the thermosetting resin compositions of claims 36-40 relate to compositions which are characterized by the strength of peeling from the conductor layer after curing and in which the resin ingredient is not specified at all <sixth group>; and

the thermosetting resin compositions of claims 45-49 relate to compositions in which there is a specific relationship between the amount of the inorganic filler added and elongation in a tensile test after curing and in which the resin ingredient is not specified at all <seventh group>.

No relationship can be found between each of these second to seventh groups and the first group, and it is further considered that there is no relationship among these second to seventh groups. Therefore, this application includes seven inventions in total.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08G 77/12, C08L 83/05, B32B 15/08,
 C08G 77/38, C08L 101/00, B32B 27/00,
 C08J 5/18, H05K 3/46,

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08G 77/00- 77/62,
 C08L 1/00-101/16,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE
 WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 9-201529 A (東亞合成株式会社) 5.8月.1997(05.08.97)請求項1-3, 段落[0063] (ファミリーなし)	1-2, 5 3-4, 6-65
X A	J P 9-142825 A (東亞合成株式会社) 3.6月.1997(03.06.97)請求項1-2, 段落[0040] &DE 19638998 A1 & US 5985229 A	1-2, 5 3-4, 6-65

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.07.01

国際調査報告の発送日

17.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

前田 孝泰

4 J 9456



電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-202612 A (東亜合成株式会社)	1-2, 5
A	5.8月.1997(05.08.97)請求項1-4, 段落[0042] &DE 19638998 A1&US 5985229 A	3-4, 6-65
X	J P 8-311159 A (松下電工株式会社)	16-17, 24,
A	26.11月.1996(26.11.96)表1-2(ファミリーなし)	26-27 1-15, 18-23, 25, 28-65
X	J P 11-335527 A (株式会社日立製作所)	16-17, 21, 24,
A	7.12月.1999(07.12.99)表1-4(ファミリーなし)	26-27, 36-37, 41-42, 44 1-15, 18-20, 22-23, 25, 28-35, 38-40, 43, 45-65
X	J P 6-21593 A (日立化成工業株式会社)	36-37, 41-42
A	28.1月.1994(28.01.94)実施例1, 表5 &EP 566043 A2&US 5449480 A	1-35, 38-40, 43-65

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT第17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(別紙参照)

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

<発明の單一性について>

請求の範囲1-9、請求の範囲25、請求の範囲28、請求の範囲33、請求の範囲43、請求の範囲50-65は、ある種の原料シラン化合物からシリコーン重合体を製造する方法(請求の範囲1-4)、この方法により得られたシリコーン重合体(請求の範囲5)、このシリコーン重合体を組成成分の一つとして含む熱硬化性樹脂組成物(請求の範囲6-8、請求の範囲9、請求の範囲25、請求の範囲28、請求の範囲33、請求の範囲43、請求の範囲50)、この熱硬化性樹脂組成物を成形してなるフィルム・絶縁材料付金属箔・両面金属箔付絶縁フィルム・金属張積層板・多層金属張積層板・多層プリント配線板(請求の範囲51-59)あるいはこれらの使用法(請求の範囲60-65)に関するものであり、これらは発明の單一性の要件を満たすものと解される。<第一群>

しかし、請求の範囲10及び該請求の範囲10を引用する請求の範囲11-15の熱硬化性樹脂組成物は、上記シリコーン重合体とは別のシリコーン重合体を組成成分の一つとして含む組成物に関するものであり、<第二群>

請求の範囲16-24及び請求の範囲24を引用する請求の範囲26-27の熱硬化性樹脂組成物は、硬化後の熱膨張係数に特徴を有する組成物であって、樹脂成分を何ら特定しない組成物に関するものであり、<第三群>

請求の範囲29及び請求の範囲29を引用する請求の範囲41-42, 44の熱硬化性樹脂組成物は、硬化後の引張試験での伸びに特徴を有する組成物であって、樹脂成分を何ら特定しない組成物に関するものであり、<第四群>

請求の範囲30-32及びこれらの請求の範囲を引用する請求の範囲34-35の熱硬化性樹脂組成物は、硬化後の破断応力に特徴を有する組成物であって、樹脂成分を何ら特定しない組成物あるいは上記シリコーン重合体とは別のシリコーン重合体を組成成分の一つとして含む組成物に関するものであり、<第五群>

請求の範囲36-40の熱硬化性樹脂組成物は、硬化後の導体層とのピール強度に特徴を有する組成物であって、樹脂成分を何ら特定しない組成物に関するものであり、<第六群>

請求の範囲45-49の熱硬化性樹脂組成物は、無機充填剤の配合量と硬化後の引張試験における伸びとの間に特定の関係が存在する組成物であって、樹脂成分を何ら特定しない組成物に関するものである。<第七群>

そして、これら第二～七群は、第一群に対し何らかの関連を見いだすことはできず、また、これら第二～七群の間にも、相互に関連があるものと解することはできない。よって、この出願は、計七発明に区分される。